



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**Magnetização e anisotropia magnética de
nanopartículas à base de ferrita mista de cobalto,
zinco e cobre**

Bárbara Camile Cavalcante Pereira

Orientador
Prof. Dr. Jérôme Depeyrot

Brasília - DF

2018

Bárbara Camile Cavalcante Pereira

Magnetização e anisotropia magnética de nanopartículas à base de ferrita mista de cobalto, zinco e cobre

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Física.

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Guilherme Siqueira Gomide

(MEMBRO - IF-UnB)

Dr. Franciscarlos Gomes da Silva

(MEMBRO - FUP-UnB)

Dr. Rafael Cabreira Gomes

(SUPLENTE - FUP-UnB)

Dr. Jérôme Depeyrot

(PRESIDENTE - IF-UnB)

Brasília - DF

2018

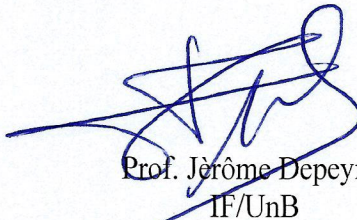
“Magnetização e anisotropia magnética de nanopartículas à base de ferrita mista de cobalto, zinco e cobre.”

Por

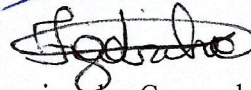
Bárbara Camile Cavalcante Pereira.

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada por:



Prof. Jérôme Depeyrot
IF/UnB



Prof. Franciscarlos Gomes da Silva
FUP/UnB



Dr. Guilherme Siqueira Gomide
IF/UnB

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

Para Amanda, Cláudio e Rosineide.

Agradecimentos

Agradeço à minha família, pelo apoio, amor e carinho que me deram em todas as escolhas que fiz durante a trajetória no curso de física.

Ao meu orientador Jérôme Depeyrot pelo comprometimento, confiança, críticas, discussões e conhecimentos trocados durante o desenvolvimento desse trabalho.

Às professoras Renata Aquino, Priscila Coppola, Cynara Kern pelo apoio, incentivo e por serem referências femininas inspiradoras dentro do laboratório.

Aos demais professores do Grupo de Fluidos Complexos, pelos ensinamentos e conversas que ajudaram no desenvolvimento desta dissertação.

Ao Carlos França por ter sintetizado e cedido as amostras que renderam o trabalho aqui desenvolvido.

Ao Franciscarlos, Guilherme e Rafael por aceitarem participar da banca e pelas críticas que com certeza enriqueceram este trabalho.

À Rachel pelo apoio técnico no laboratório químico e pela amizade que tornou os dias de trabalho mais agradáveis.

À equipe da secretaria de pós-graduação pela competência e ajuda constante nos trâmites administrativos dentro da universidade.

À Alexandra Elbakyan.

Aos amigos: Clauber, Thiago, Tatiane, Helena, Deborah, Márcio, Argleydson e Alessandro pelas discussões científicas e não-científicas, pelo bom humor e pela amizade, que facilitaram a convivência no laboratório.

Agradeço também aos demais colegas do Laboratório de Fluidos Complexos que de alguma forma contribuíram para minha formação.

A todos os colegas e professores do Instituto de Física que sempre me incentivaram e acreditaram no meu potencial como pesquisadora.

Aos meus amigos pelo apoio e incentivo a sempre continuar seguindo em frente.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro.

“Experience is not what happens to a man: it is what a man does with what happens to him.”

- Aldous Huxley

Resumo

Neste trabalho foram analisadas as propriedades magnéticas de nanopartículas magnéticas compostas de ferrita mista de Co-Zn-Cu do tipo núcleo/superfície, obtidas pelo método de coprecipitação hidrotérmica e dispersas em um meio líquido carreador. Neste contexto foram feitas investigações das nanopartículas não tratadas (sem casca superficial) e das partículas recobertas por uma camada superficial de maghemita. Ainda foi estudado o ferrofluido diluído para a determinar as propriedades intrínsecas das partículas e amostras em pó onde existem interações interpartículas. As propriedades magnéticas do material foram sondadas por medidas magnéticas realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante (PPMS-VSM) em alto e baixo campo. Em alto campo foram realizadas ciclos de histerese magnética em diferentes temperaturas em campos entre -9 e +9 T. Em 300K foi utilizando o formalismo de Langevin que forneceu valores para o diâmetro médio das nanopartículas e para magnetização de saturação. O estudo em alto campo também permitiu a investigação da dependência térmica da magnetização por meio da Lei de Bloch. Ainda foi possível realizar a análise da dependência térmica do campo coercivo por meio da Lei de Kneller que forneceu valores para o campo coercivo intrínseco e para temperatura de bloqueio. Em baixo campo foram realizadas curvas ZFC-FCC para estudo do superparamagnetismo, em que foram obtidos valores para temperatura de bloqueio, energia de anisotropia e constante de anisotropia. Os resultados mostram que essas nanopartículas apresentam anisotropia elevada comparável com o valor da ferrita de cobalto.

Palavras Chaves: Nanopartículas, ferrofluidos, ferrita mista, ferrita de cobalto, propriedades magnéticas.

Abstract

In this study were analyzed the magnetic properties of ferrofluids composed by magnetic nanoparticles of mixed Co-Zn-Cu ferrite obtained through the hydrothermal coprecipitation method and dispersed in a liquid carrier. In this context, investigations were made of the untreated nanoparticles (without shell) and the particles covered by a surface layer of maghemite. Diluted ferrofluid has also been studied to determine the intrinsic properties of the particles and powder samples where there exist interparticle interactions. The magnetic properties of the material were probed by magnetic measurements carried out on a high and low field in vibrating sample magnetometer (PPMS-VSM). In the high field, magnetic hysteresis loops were performed at different temperatures in fields between -9 and + 9 T. At 300 K was used the Langevin's formalism that provided values for the diameter of the nanoparticle and for saturation magnetization. The high field study also allowed the investigation of the thermal dependence of magnetization through the use of Bloch's Law. Moreover, was possible to perform the analysis of the thermal dependence of the coercive field that by means of the Kneller's law that provided values for the intrinsic coercive field and for blocking temperature. In the field, ZFC-FCC curves were performed to study the superparamagnetic state, in which values for blocking temperature, anisotropy energy and anisotropy constant were obtained. The results show that these nanoparticles have high anisotropy comparable to the value of cobalt ferrite nanoparticles.

Keywords: Nanoparticles, ferrofluid, mixed ferrite, cobalt ferrite, magnetic properties.

Sumário

Introdução Geral	10
1 Ferrofluidos e Nanopartículas Magnéticas	12
1.1 Princípios da Estabilidade Coloidal	12
1.1.1 Requisitos básicos	12
1.1.2 Interação de van der Waals	12
1.1.3 Interação Eletrostática	13
1.1.4 Interação Dipolar Magnética	13
1.2 Elaboração Fluidos Magnéticos	14
1.3 Modelo Núcleo-Superfície	15
1.3.1 Composição Química	16
1.4 Caracterização	18
1.4.1 Estudo morfológico e determinação da distribuição de tamanhos.	18
1.4.2 Estudo estrutural e determinação do tamanho médio dos nanocristais	19
2 Magnetismo	21
2.1 Tipos de Magnetismo	21
2.1.1 Magnetismo Atômico: Diamagnetismo e Paramagnetismo	22
2.1.2 Magnetismo Cooperativo	22
2.1.2.1 Interação de Troca	23
2.1.2.2 Domínios Magnéticos	23
2.1.2.3 Ferro e Antiferromagnetismo	24
2.2 Magnetismo em Ferritas	24
2.2.1 Estrutura	25
2.2.2 Ferritas de Zn, Cu e Co	26
2.3 Anisotropia Magnética	27
2.4 Processo de Magnetização	28
2.4.1 Modelo de Stoner-Wohlfarth	28
2.5 Magnetometria	31
2.5.1 PPMS	32
2.5.1.1 VSM	32
3 Nanomagnetismo	34
3.1 Superparamagnetismo de Néel	34
3.2 Relaxação Browniana	34
3.3 Paramagnetismo Gigante	35
3.3.1 Modelo de Langevin	36
3.3.2 Resultados Experimentais	37
3.4 Dependência Térmica da Magnetização em altos campos - Lei de Bloch	39

3.4.1	Resultados Experimentais	39
3.5	Temperatura de Bloqueio	41
3.5.1	Dependência térmica da magnetização em baixo campo	41
3.5.2	Resultados Experimentais	42
3.6	Histereses Magnéticas	45
3.6.1	Dependência Térmica do campo coercivo	46
3.6.2	Lei de Kneller	46
3.6.3	Resultados Experimentais	47
	Conclusões e Perspectivas Futuras	49
	Referências	51

Introdução Geral

A Nanotecnologia é definida como a manipulação da matéria com pelo menos uma dimensão de tamanho entre um e cem nanômetros^[1]. Os estudos envolvendo materiais nessas dimensões crescem cada vez mais, pois a redução do tamanho de materiais complexos a escala nanométrica trás características únicas que podem ser exploradas em âmbito ambiental, energético, tecnológico e biomédico^[2]. Dessa forma, as nanopartículas magnéticas se apresentam como um material com grande potencial de aplicação. Um exemplo disso, é a gravação magnética ganha bastante destaque por ainda ser a principal forma de armazenamento de informação da humanidade^[3].

Os óxidos de ferro são muito utilizados para esta finalidade e a redução à nanoescala configura um ganho na capacidade de armazenamento. Nanopartículas a base de ferrita de cobalto são muito utilizadas para este fim devido as suas propriedades magnéticas ligadas ao valor do campo coercivo, energia de anisotropia e magnetização de saturação^[3].

As dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas ou ferrofluidos, são outra classe de nanomaterial que apresenta grande aplicabilidade na área biomédica pois na presença de campo magnético tornam-se extremamente magnetizados. A união de propriedades magnéticas com a fluidez torna este material promissor para diagnóstico e tratamento de tumores cancerosos por meio de ressonância e hipertermia magnética, respectivamente.

A hipertermia magnética consiste em uma técnica de tratamento de tumores que destrói células tumorais pelo aumento localizado da temperatura através de uma aplicação de campo magnético AC. Para este tipo de aplicação conhecer o tamanho das nanopartículas, a constante de anisotropia e a magnetização de saturação são de extrema importância para entender os processos de conversão da energia eletromagnética em energia térmica^[4].

Neste contexto, propomos nesse trabalho o estudo magnético de nanopartículas de ferrita mista de fórmula: $\text{Co}_{0,52}\text{Zn}_{0,24}\text{Cu}_{0,24}\text{Fe}_{2,01}\text{O}_4 @ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, obtidas e caracterizadas do ponto de vista químico, morfológico e estrutural no trabalho de Carlos Alberto Soares de França^[5]. Como a fórmula química apresenta, esse material é composto por um núcleo estequiométrico formado de ferrita mista de Co-Zn-Cu e recobertas por uma camada de maghemita.

Medidas de raios x mostram que o material possui estrutura cristalográfica análoga a do mineral espinélio. Sabe-se que a distribuição de cations divalentes dentro dos sítios dessa estrutura é responsável pelas propriedades magnéticas dos materiais. Partindo do fato que as amostras estudadas aqui são compostas de *Zn* e *Co* podemos tomar como exemplo as distribuições catiônicas da ferrita *Bulk* de Zinco induz uma magnetização de saturação nula, já a ferrita de Cobalto um alto valor e na de Cobre valor baixo^[6].

Em trabalhos anteriores do grupo estudou-se como a adição de zinco em ferritas de cobalto e manganês pode influenciar as propriedades magnéticas e estruturais. Nesses observa-se que a união em um único material de metais divalentes com propriedades magnéticas distintas torna o material interessante para uma investigação de fenômenos magnéticos visando futuras aplicações.

Com o objetivo de entender o comportamento magnético desse material foram realizadas medidas de magnetização DC em alto e baixo campo em um magnetômetro de amostras vibrantes (VSM) funcionando em um intervalo de temperatura entre 5 e 350K e em campos magnéticos entre -9 e +9T.

Para uma melhor compreensão este trabalho foi dividido em três capítulos que estão organizados da seguinte forma:

- **Capítulo 1 - Ferrofluidos e Nanopartículas Magnéticas** - Este capítulo discute os principais requisitos para a obtenção de coloides magnéticos estáveis e uma breve apresentação do método de obtenção de nanopartículas compostas pelos metais divalentes: *Co*, *Cu* e *Zn*. Também são descritas as características morfológicas e estruturais das nanopartículas, assim como sua composição química.
- **Capítulo 2 - Magnetismo** - Este capítulo é dedicado ao estudo do comportamento magnético de forma ampla. Apresentando as origens dos fenômenos magnéticos, os diferentes tipos de magnetismo atômico e coletivo, o processo de magnetização de nanopartículas monodomínios e o sistema utilizado para efetuar medidas de magnetometria.
- **Capítulo 3 - Nanomagnetismo** - O terceiro capítulo foi reservado para a exploração dos fenômenos magnéticos que se destacam em escala nanométrica. Para isso são mostrados e discutidos os resultados obtidos por meio de técnicas diferentes de medidas magnéticas. As amostras foram analisadas dentro do formalismo de Langevin para a determinação da magnetização de saturação em temperatura ambiente. Por meio da lei de Bloch foi estudado a dependência térmica da magnetização de saturação. A energia e constante de anisotropia foram investigada pelo protocolo ZFC-FCC e por ciclos de histereses a partir da lei de Kneller.

1 Ferrofluidos e Nanopartículas Magnéticas

Os ferrofluidos são compostos por nanopartículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas suspensas em um meio líquido carreador, comumente a água ou um solvente orgânico, dependendo da aplicação. Quando dispersas, as partículas formam uma solução que macroscopicamente aparenta ser homogênea mas quando observada em escala nanométrica apresenta duas fases, caracterizando uma solução coloidal. É importante que o ferrofluido seja estável no que diz respeito à agregação e sedimentação, e que a configuração química das partículas seja preservada. Assim, a estabilidade coloidal é resultado da união e equilíbrio de interações^[7].

1.1 Princípios da Estabilidade Coloidal

A estabilidade coloidal é geralmente alcançada através do balanceamento entre a agitação térmica e energia gravitacional, interações atrativas (van der Waals) e repulsivas (eletrostáticas) as quais as partículas são submetidas. Se tratando de coloides compostos por nanopartículas magnéticas há também contribuição da interação dipolar magnética.

1.1.1 Requisitos básicos

Devido à energia gravitacional, as nanopartículas apresentam uma tendência à decantação. Para evitar isso, é necessário um balanceamento com a energia de agitação térmica, que esta associada a agitação Browniana ($k_B T$). Utilizando cálculos hidrodinâmicos pode-se encontrar um diâmetro máximo em que não há sedimentação^[8].

$$d_{max} \leq \sqrt[7]{\frac{\eta^2 k_B T}{\rho_s (\Delta\rho)^2 g^2}}, \quad (1.1)$$

onde η é a viscosidade do líquido, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura, ρ_s a densidade da fase sólida, $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre a fase sólida e fase líquida, e g a aceleração da gravidade.

Além de um diâmetro máximo há outras condições essenciais ligadas a energias de interação que devem ser respeitadas.

1.1.2 Interação de van der Waals

Para sistemas coloidais, compostos por nanopartículas de um mesmo material, há também a interação de Van der Waals que pode possuir caráter atrativo. A energia desta

interação é descrita como [9]:

$$\frac{U_{vdW}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left[\frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \left(\frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2} \right) \right] \quad (1.2)$$

Em que $\alpha = 2R/D$, com R sendo a distância entre os centros das partículas, D o diâmetro e A a constante de Hamaker que assume valores positivos para interações atrativas e tem magnitude da ordem de 10^{-19} [10].

1.1.3 Interação Eletrostática

Os ferrofluidos estudados apresentam uma densidade de carga na superfície da partícula. Essas cargas criam característica que mantém o equilíbrio entre a dupla camada elétrica induzindo uma interação eletrostática, repulsiva. A energia de interação eletrostática é então encontrada a partir da linearização da solução da equação de Poisson-Boltzmann, expressão como [11][12]:

$$\frac{U_{eletro}}{k_B T} = \frac{S^2 \pi D^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T \kappa^2 r} \exp \kappa(d - r), \quad (1.3)$$

em que r é a distância entre as partículas, S é a densidade superficial de carga na partícula, ϵ_r é a permissividade do solvente e $1/\kappa$ é o comprimento de Debye, que determina a espessura da dupla camada difusa.

1.1.4 Interação Dipolar Magnética

No caso específico dos fluidos magnéticos existe ainda uma energia de interação adicional, advinda das interações dipolares magnéticas. Essa energia deve ser levada em conta na estabilidade coloidal já que cada partícula possui um momento de dipolo permanente $\mu = m_s V_p$, onde m_s é a magnetização de saturação e V_p o volume da nanopartícula. A energia de interação entre duas partículas separadas por uma distância R , com momentos de dipolos magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ é dada por [10]:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = \frac{\mu_0 \mu_1 \mu_2}{k_B T 4\pi R^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi), \quad (1.4)$$

sendo que θ_1 e θ_2 são os ângulos entre μ_1 e R , e $\vec{\mu}_2$ e R , respectivamente, e $\vec{R} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, as posições dos dipolos 1 e 2. φ é o ângulo azimutal entre os momentos magnéticos e μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo.

Pode-se associar ao termo multiplicativo: $\frac{\mu_0 \mu_1 \mu_2}{k_B T 4\pi R^3}$, da equação 1.4, um parâmetro adimensional X , que caracteriza a intensidade do acoplamento magnético.

Dependendo do valor de R este parâmetro pode variar entre $\pm 2X$. A atração máxima ocorre quando há um campo magnético aplicado e os dipolos encontram-se na mesma direção e

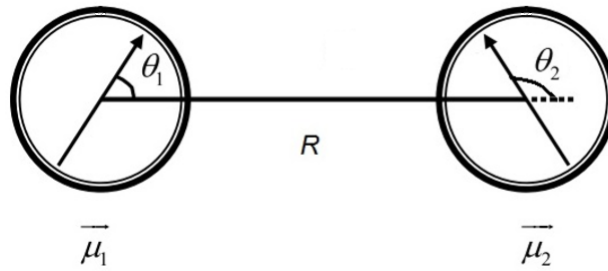


Figura 1 – Ilustração dos momentos magnéticos associados a partículas distintas. [7].

sentido. Relacionando essas interações com um parâmetro de referência (Ψ_{dd}), dada por^[13]:

$$\Psi_{dd} = \frac{\mu_0 m_s^2 \pi d^3}{6k_B T}. \quad (1.5)$$

onde m_s é a magnetização de saturação do material e Ψ_{dd} é uma característica das nanopartículas, independente da concentração.

Para uma solução ideal de fração volumétrica Φ , sendo $\Phi \simeq \pi d^3 / 6R^3$, X se escreve como:

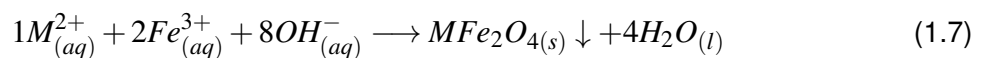
$$X = \frac{1}{4\pi} \Psi_{dd} \Phi = \frac{\gamma}{4\pi}. \quad (1.6)$$

onde $\gamma = \Psi_{dd} \Phi$ é o parâmetro de interação dipolar associado a um conjunto de partículas com uma determinada fração volumétrica Φ . Na condição em que $X \ll 1$ o acoplamento entre partículas é dito fraco e $\gamma/4\pi \ll 1$ ^[14].

1.2 Elaboração Fluidos Magnéticos

A elaboração dos fluidos magnéticos estudados nesse trabalho, é feita a partir da obtenção de nanopartículas à base de ferritas mista de Co-Zn-Cu por coprecipitação e dispersão dessas em meio aquoso ^[5] gerando fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF) ^[15] ^[16]. Como mostra a Figura 2, o processo de síntese se divide em 3 etapas.

Na primeira etapa, as nanopartículas de ferritas são obtidas através do método químico de coprecipitação hidrotérmica. Esse consiste na reação de policondensação de soluções salinas de seus respectivos metais (nesse trabalho Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{3+}) e misturados com solução de base forte ($NaOH$) em ebulição. De forma genérica a equação (1.7) apresenta a reação química que ocorre nesta etapa, em que o MFe_2O_4 é o produto de interesse.



A segunda etapa, que corresponde ao tratamento de superfície, é iniciada com a lavagem do precipitado (obtido na etapa anterior) com água, para remoção de co-íons e contra-íons dissociados pelos reagentes envolvidos na síntese. Em seguida, o sistema é acidificado com

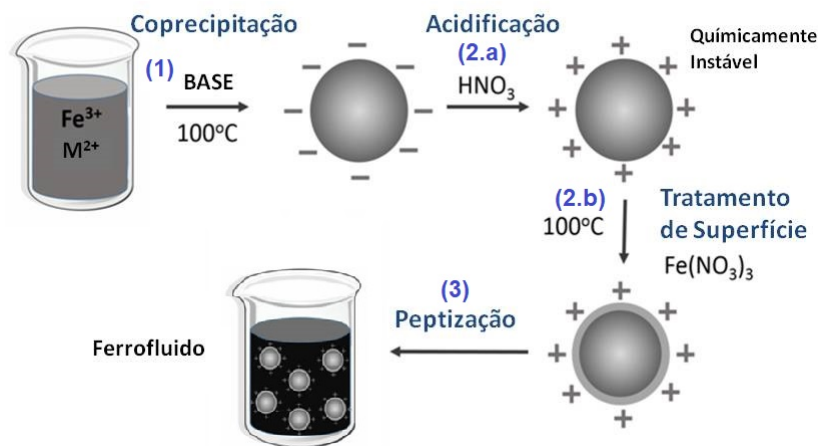


Figura 2 – Esquema geral de síntese [17].

HNO_3 (2mol/L) por 12h para reversão de carga superficial e dissolução de subprodutos indesejados. Após esta parte a superfície da partícula se encontra carregada positivamente, porém, precisa ser protegida contra a dissolução em meio ácido. Para isso, na etapa 2b, é realizado um tratamento hidrotérmico (100°) com uma solução de nitrato férrico $Fe(NO_3)_3$. Assim, há um enriquecimento em ferro da superfície formando uma nanopartícula do tipo núcleo/superfície (do inglês *Core/Shell*) [18].

Na terceira etapa, peptização, são realizadas sucessivas lavagens com acetona e água para diminuir a força iônica de forma que seja possível a dispersão das nanopartículas em uma solução de pH entre 2 e 3.

1.3 Modelo Núcleo-Superfície

O tratamento realizado na etapa de síntese 2b, induz um enriquecimento férrico na superfície da partícula, em que é formada uma superfície composta de maghemita, $\gamma-Fe_2O_3$, que recobre um núcleo estequiométrico MFe_2O_4 , em que M representa os metais divalentes [18].



Figura 3 – Representação da estrutura Núcleo Superfície [4].

Em 2008, Gomes e colaboradores [18] investigaram de forma quantitativa a incorporação de ferro na superfície de nanopartículas de ferritas de cobre, cobalto, níquel e zinco a partir da determinação da concentração de cada metal antes e depois do tratamento superficial.

Estudos mais recentes, realizados por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução - FEG-HRTEM, que permite maior contraste, comprovam a existência da camada superficial de maghemita após o tratamento com nitrato férrico em nanopartículas de Zn-Mn ^[19]. Na figura 3.(c1) observa-se regiões da mesma partícula com intensidades diferentes mostrando a existência de uma fina camada superficial irregular. Ainda a estrutura núcleo/superfície é investigada por STEM-HAADF (figura 3.(c1)) onde o contraste entre as regiões fornece informações sobre a composição morfoquímica. O gráfico da composição química foi obtido por meio de medidas de EDX e apresentado nas figuras 3.(c2) e 3.(c3). Na figura 3.(c2) o gráfico mostra uma alta quantidade de Fe^{3+} na superfície (shell) em contraste com a proporção de metais divalente Zn e Mn . O gráfico da figura 3.(c3) aponta para um núcleo estequiométrico em que o valor da razão $M/(M + Fe)$ é igual a 0,33 na região do núcleo e igual a um valor menor na superfície da partícula.

Esses estudos convergem para a confirmação da existência de uma camada superficial de maghemita, induzida pelo tratamento de superfície proposto em 1988 por Francisco Augusto Tourinho ^[15].

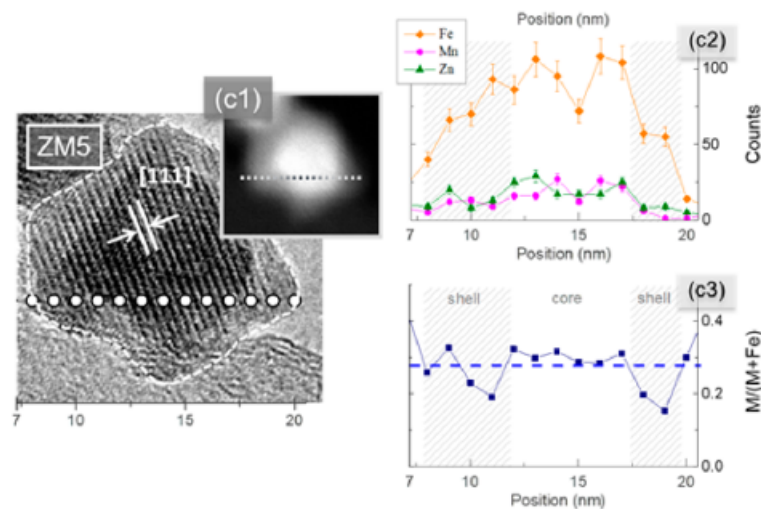


Figura 4 – Imagens e gráficos que evidenciam experimentalmente a existência de partículas do tipo núcleo/superfície. Em (c1) imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução, a parte mais clara é referente ao núcleo e a mais escura à superfície. Em (c2) o gráfico apresenta as frações dos metais no núcleo e na superfície e em (c3) é mostrado da distribuição da razão molar $M/(M+Fe)$ ^[19].

1.3.1 Composição Química

Como citado anteriormente, esse trabalho é a continuação de um estudo anterior feito por Carlos França ^[5] no qual foi realizado o estudo do material pela técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) em que foi possível identificar e quantificar as frações dos metais (Zn , Co , Cu , e Fe) e então foi obtidos valores para os índices estequiométricos que são apresentados na tabela 1 ^[5].

Tabela 1 – Índices estequiométricos obtidos por EDX [5].

x	y	w	λ
0,52	0,24	0,24	2,01

Os índices estequiométricos x,y,w e λ correspondem ao núcleo de ferrita com fórmula química $Co_xCu_yZn_wFe_\lambda O_4$.

Por meio da técnica de EDX também foram obtidos valores para as frações percentuais molares em cada etapa sendo que para a etapa 1 foi obtido o valor de 0,33 que garante a estequiometria da partícula logo após a coprecipitação hidrotérmica.

Para determinar a composição química de partículas do tipo núcleo superfície foram realizadas dosagens químicas dos metais (*Fe*, *Co*, *Zn*, e *Cu*) pela técnica de espectroscopia de absorção atômica em chama - FAAS, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*. Por esta técnica são obtidas as concentrações de cada metal em uma amostra diluída de forma que é possível calcular a fração volumétrica da partícula por meio da concentração de cada metal divalente, pelas equações^[5]:

$$\Phi_n = [M^{2+}] \cdot \{xV_M^{CoFe_2O_4} + yV_M^{ZnFe_2O_4} + wV_M^{CuFe_2O_4}\}, \quad (1.8)$$

$$\Phi_s = \frac{1}{2} \left\{ [Fe^{3+}] - \frac{\lambda}{x+y+w} \cdot [M^{2+}] \right\} \cdot V_M^{\gamma-Fe_2O_3}, \quad (1.9)$$

onde $[M^{2+}]$ representa a soma: $[Co^{2+}] + [Zn^{2+}] + [Cu^{2+}]$. O volume molar da ferrita pura mista é calculado pela média ponderada dos volumes molares de cada ferrita pura correspondente^[5].

Somando as contribuições do núcleo (Φ_n) e da superfície (Φ_s) determina-se a fração volumétrica de partículas (Φ_p).

A Tabela 2 exhibe os valores encontrados para Φ_p e as proporções do núcleo de $Co_xCu_yZn_wFe_\lambda O_4$ e da superfície de maghemita.

Tabela 2 – Resultados das dosagens químicas: $[Fe^{3+}]$ é a concentração de ferro na amostra, $[M^{2+}]$ a concentração dos metais divalentes, Φ_p a fração volumétrica de partículas no fluido com suas contribuições de superfície Φ_s e núcleo Φ_n .

Etapa	$[Fe^{3+}]$ (mol/L)	$[M^{2+}]$ (mol/L)	Φ_p (%)	Φ_n/Φ_p	Φ_s/Φ_p
Ferrofluido	0,244	0,068	0,47	0,64	0,36

É de grande importância o conhecimento da fração volumétrica da partícula para a análise do comportamento magnético de amostras em regime diluído. Saber as razões Φ_n/Φ_p e Φ_s/Φ_p é também essencial para calcular a densidade de uma partícula do tipo núcleo/superfície, como será mostrado.

1.4 Caracterização

A técnica de espectroscopia de absorção atômica em chama fornece dados para determinação da composição do material porém, não fornece informações sobre a morfologia, tamanho e estrutura. Por isso é necessário a utilização de diferentes métodos experimentais para obter esses dados, como a técnica de microscopia eletrônica de transmissão e a difração de raios x.

1.4.1 Estudo morfológico e determinação da distribuição de tamanhos.

A morfologia das amostras investigadas é atestada pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As nanopartículas apresentam um formato aproximadamente esférico, tanto na etapa de coprecipitação quanto após a etapa de peptização. Na figura 5.a é apresentada a micrografia das nanopartículas após a peptização.

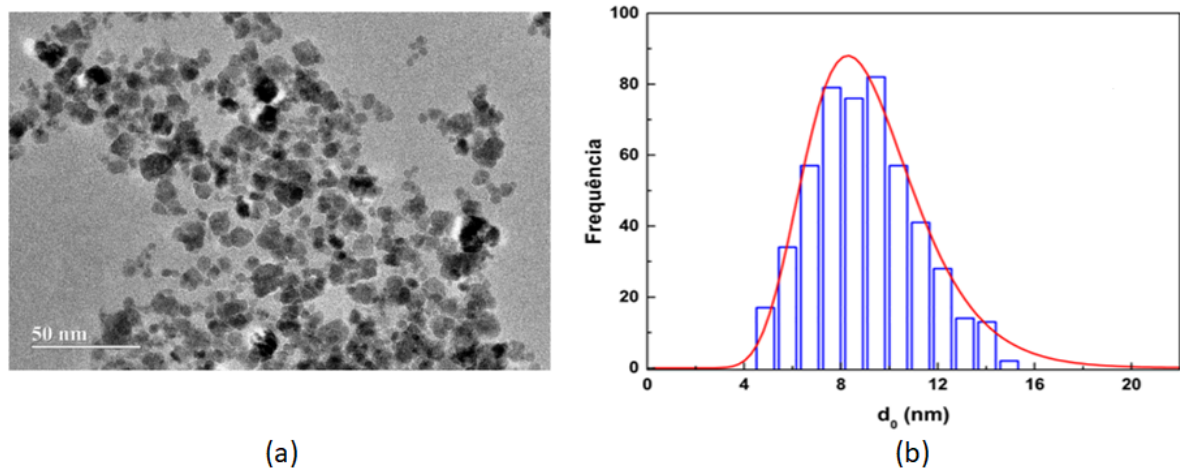


Figura 5 – (a) Micrografia e (b) histograma das nanopartículas da amostra PCF3 após a etapa de peptização [5].

Realizando medidas do diâmetro de nanopartículas nas imagens de TEM obtêm-se histogramas como o da figura 5.b. É uma função do tipo log-normal que ajusta melhor a distribuição de tamanhos [16]:

$$P(d) = \frac{1}{\sigma d \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln(d) - \ln(d_0))^2}{2\sigma^2} \right], \quad (1.10)$$

sendo d_0 o diâmetro característico e σ a polidispersão.

Os valores encontrados para a amostra analisada neste trabalho são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores obtidos para o diâmetro médio (d_0) e polidispersão (σ) a partir da técnica de TEM [5].

Etapa	d_0 (nm)	σ
Coprecipitação	10,2	0,28
Ferrofluido	8,8	0,26

Pela Tabela 3 nota-se que na etapa de coprecipitação o diâmetro médio é maior do que no ferrofluido isso ocorre por causa da formação de mais agregados após a coprecipitação que dificulta a contagem de partículas.

1.4.2 Estudo estrutural e determinação do tamanho médio dos nanocristais

A estrutura cristalina das amostras investigadas é verificada pela técnica de difração de raios x, como apresentado nos difratogramas da figura 6. O estudo da estrutura cristalina mostra que as nanopartículas cristalizam na estrutura do mineral espinélio ($MgAl_2O_4$). Por meio do difratograma mostrado na figura 6, é somente notada a presença dos picos esperados para esse tipo de estrutura.

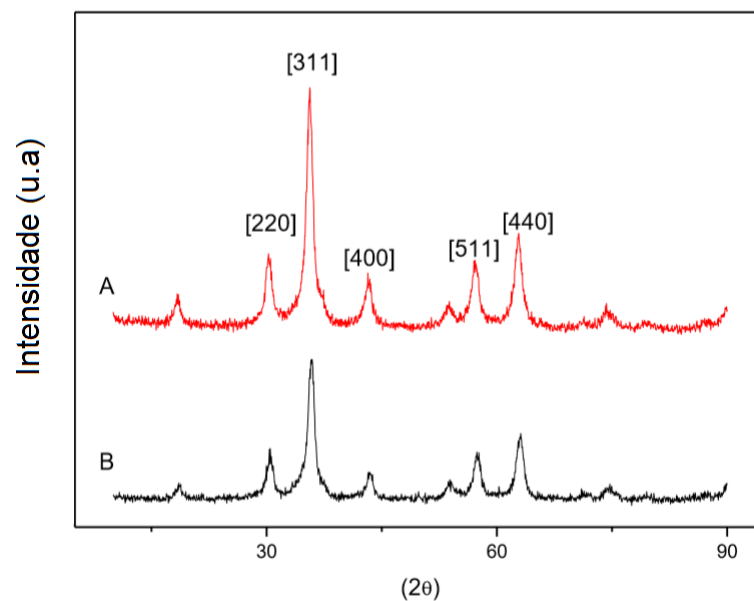


Figura 6 – Difratogramas da ferrita mista deste trabalho, em (A) da etapa de coprecipitação e (B)ferrofluido [5].

Por meio da largura à meia altura do pico de maior intensidade pode-se obter o diâmetro médio das nanopartículas através da fórmula de Scherrer:

$$d_{RX} = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1.11)$$

onde β é a largura a meia altura do feixe difratado, κ é uma constante adimensional que depende da forma das partículas (para esferas é 0,9) e λ é o comprimento de onda do feixe ($\lambda=0,15406$ nm).

A tabela 4 apresenta os valores de diâmetro, d_{RX} , e parâmetro de malha, $\langle a \rangle$, obtidos por meio da técnica de difração de raios x. Nota-se que há um pequeno aumento no valor de d_{RX} na amostra de ferrofluido que é devido ao tratamento de superfície durante o qual pode ocorrer dissolução das menores partículas da distribuição.

Utilizando os parâmetros de malha obtidos por difração foram estimados valores de densidade das partículas de cada etapa por meio da massa atômica de uma célula cúbica

Tabela 4 – Valores para o diâmetro médio de raios d_{RX} , parâmetro de malha $\langle a \rangle$ e densidade da partícula ρ [5].

Etapa	d_{RX} (nm)	$\langle a \rangle$ (nm)	ρ (g/cm^3)
Coprecipitação	8,84	0,839	5,34
Ferrofluido	9,22	0,835	5,31

(seguindo a estequiometria do núcleo, e ponderadas por Φ_n/Φ_p e Φ_s/Φ_p no caso da amostra obtida após o tratamento) e do volume ocupado pela célula cúbica ($\langle a \rangle^3$). Os valores dos parâmetros de malha e das densidades são apresentados também na Tabela 4.

Conhecer a estrutura cristalina do material é de grande importância para o entendimento das propriedades magnéticas do material, principalmente no que tange a distribuição catiônica dos metais na estrutura cristalina. Um estudo mais aprofundado da relação entre a estrutura cristalina e a magnetização será feito no capítulo seguinte.

2 Magnetismo

O magnetismo fascina a humanidade devido a sua capacidade de atração e de repulsão. Os primeiros relatos de observações dos fenômenos magnéticos são atribuído a Tales de Mileto, no século VI a.C., na Grécia Antiga. Já em roma, o filósofo e poeta Lucrécio (Titus Lucretius Carus), do século I a.C., no poema didático *De Rerum Natura* ("Sobre a Natureza das Coisas") aponta que a origem do nome *Magnetismo* teria relação com a província de Magnésia, na Tessália, no norte da Grécia, que seria o seu local de descoberta ^[20].

Os chineses por volta de 1000 d.C publicaram a obra *Wu Ching Tsung Yao* (coleção das mais importantes técnicas militares) que apresentava as primeiras descrição sobre a bússola, agregando a agulha magnética a fim de melhorar a navegação.

No século XIII, Pierre de Marincourt (Peter Peregrinus) reuniu o conhecimento da época sobre magnetismo na publicação: *Epistola de Magnete* (Carta sobre o Imã). Alguns séculos depois em 1600, Willian Gilbert publicou *De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure* ^[20]. Nessa publicação, que é considerada como marco no estudos do magnetismo, são descrito inúmeros experimentos com materiais magnéticos e conceitos como polos magnéticos, materiais condutores e isolantes e magnetização artificial são discutidos.

Após a publicação de Willian Gilbert diversos cientistas se empenharam na investigação dos fenômenos magnéticos, como Hans Christian Orsted, André Marie Ampère, Jean-Baptiste Biot, Félix Savart, Carl Friedrich Gauss, Michael Faraday e James Clerk Maxwell o qual reuniu todo o conhecimento de magnetismo e o transcreveu através das famosas equações de Maxwell que unificaram a eletricidade, magnetismo e ótica no campo do eletromagnetismo ^[21].

O fenômeno magnético continua sendo foco de intensa investigação. Estudos sobre o eletromagnetismo foram incorporados a teorias mais fundamentais. Entender como o magnetismo funciona é primordial para o entendimento das propriedades magnéticas de materiais.

2.1 Tipos de Magnetismo

O comportamento magnético de determinado material depende de sua estrutura, configuração eletrônica e temperatura. Ele pode ser descrito a partir de um parâmetro físico adimensional (no sistema internacional de medidas) denominado susceptibilidade magnética χ , definida como $\frac{\partial M}{\partial H}$, em que M é a intensidade da magnetização e H é o campo magnético aplicado ^[22]. Assim, essa propriedade indica o grau de magnetização de um material quando há um campo aplicado.

Pode-se classificar os materiais em nível atômico separando-os em dois grupos *Diamagnéticos* e *Paramagnéticos*. Há ainda materiais que possuem ordenamento magnético fruto de interações coletivas e que são classificados como ferromagnéticos, antiferromagnético e

ferrimagnético.

2.1.1 Magnetismo Atômico: Diamagnetismo e Paramagnetismo

Materiais diamagnéticos são compostos por átomos cujas as camadas eletrônicas encontram-se completas, não possuindo momento magnético resultante. Um exemplo é o íon de Zn^{2+} que tem a camada d completa ($5d^{10}$). Uma forma simples de imaginar o efeito do diamagnetismo é considerar que a ação de um campo magnético externo implica na modificação o movimento dos elétrons atômicos, reduzindo a corrente efetiva da órbita, assim produzindo um momento magnético no sentido oposto do campo aplicado. Nessa descrição clássica, o efeito do campo sobre o movimento orbital cria uma força eletromotora que seguindo a lei de Lenz, se opõe ao campo magnético. Dessa forma, a susceptibilidade magnética é sempre negativa, ou seja $\chi^{Diamag} < 0$. Entretanto vale lembrar que o fenômeno é inteiramente quântico, portanto, deve ser tratado com a mecânica quântica [23].

Ao contrário dos materiais diamagnéticos, sem elétrons desemparelhados, que na ausência de campo externo não apresentam propriedades magnéticas, os materiais paramagnéticos tem elétrons desemparelhados e portanto apresentam um momento magnético não nulo. Materiais paramagnéticos apresentam susceptibilidade magnética positiva, $\chi^{Paramag} > 0$ [24]. Isto quer dizer que a reação à aplicação do campo magnético rende um alinhamento paralelo dos spins dos elétrons, devido ao efeito Zeeman.

Em 1895 Pierre Curie mostrou que a susceptibilidade varia inversamente com a temperatura para materiais paramagnéticos. Surgindo a expressão conhecida como lei de Curie-Weiss [6].

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (2.1)$$

em que C é a constante de Curie por grama e θ uma constante com dimensões de temperatura.

Pela lei temos que a agitação térmica de um material paramagnético se opõe à tendência dos elétrons desemparelhados de se alinhar com o campo aplicado, mantendo os momentos atômicos aleatoriamente orientados, resultando em um alinhamento parcial na direção do campo. Assim, há um aumento nos efeitos de agitação térmica, portanto, uma diminuição na susceptibilidade magnética do material.

2.1.2 Magnetismo Cooperativo

Existem materiais que apresentam propriedades magnéticas mesmo na ausência de campo. Esses possuem uma temperatura crítica bem definida e se tornam paramagnéticos acima dela. Abaixo, os momentos magnéticos do material interagem gerando um campo molecular, que se comporta como campo magnético externo, alinhando os momentos magnéticos individuais e fazendo o material ser magnetizado de forma espontânea.

2.1.2.1 Interação de Troca

Em 1928, Werner Heisenberg mostrou que a origem dessa magnetização e do campo molecular correspondente vem da *Mecânica Quântica* através da interação de troca entre spins, consequência direta do *Princípio da Exclusão de Pauli*. Nesse modelo, o ordenamento magnético em materiais ferromagnéticos é devido à energia de troca entre dois spins vizinhos i e j possuindo momentos angulares $\vec{S}_i\hbar/2\pi$ e $\vec{S}_j\hbar/2\pi$, respectivamente, dado por ^[25]:

$$E_{ex} = -2J_{ex}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = -2J_{ex}S_iS_j \cos(\omega), \quad (2.2)$$

em que J_{ex} é a integral de troca, e ω é o ângulo entre os spins. Quando J_{ex} é positiva, E_{ex} é mínima quando os spins se alinham paralelamente e máxima quando sejam antiparalelos. No caso contrário, a orientação dos spins antiparalela será energeticamente menor.

2.1.2.2 Domínios Magnéticos

Apesar de possuir magnetização espontânea é possível encontrar o material desmagnetizado. Para explicar esse fenômeno, Weiss supôs a divisão do material em pequenas regiões chamadas de domínios. Cada domínio é espontaneamente magnetizado, mas de forma que as direções de magnetização dos vários domínios são desordenadas de maneira que o material não possui magnetização líquida ^{[24] [22]}.

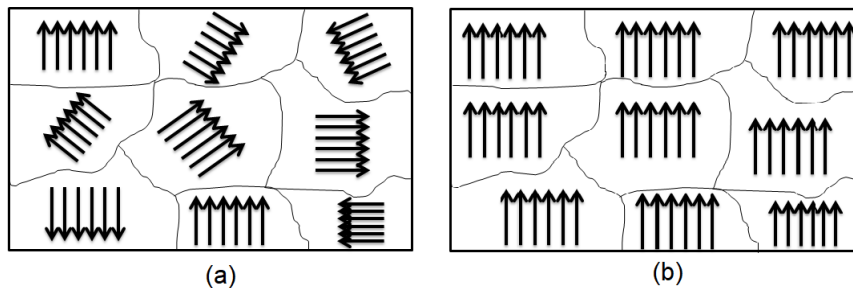


Figura 7 – Representação dos domínios magnéticos em um material ferromagnético. (a) domínios aleatórios. (b) Domínios alinhados paralelamente a um campo magnético aplicado.

Na fronteira entre domínios magnéticos há uma região denominada parede de domínio, onde os vetores de magnetização giram de uma direção para outra. O comportamento do vetor magnetização, nesta região, pode ser de forma paralela ao plano da parede ou perpendicular. Caso o giro seja da primeira forma temos uma parede de Bloch (ver figura 8), da segunda temos uma parede de Néel.

Com a redução de dimensões em materiais, do ponto de vista energético, manter a interação de troca em um único domínio é menos custoso do que organizar o material em multidomínios, cada um interagindo via interação dipolar. Existe um diâmetro crítico (D_{crit}), para existência desta configuração, que é descrito como ^[23]:

$$D_{crit} = \frac{2\sqrt{A}}{m_s}, \quad (2.3)$$

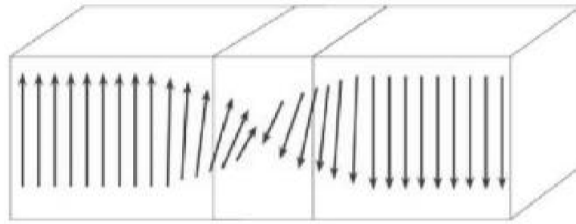


Figura 8 – Ilustração da parede de Bloch [26].

em que A é uma constante que depende da integral de troca e m_s a magnetização de saturação do material.

A partir disso, no caso de monodomínios magnéticos o momento magnético da partícula pode ser representado corretamente como $\mu = m_s V$, onde V é o volume da partícula.

2.1.2.3 Ferro e Antiferromagnetismo

Materiais que possuem propriedades magnéticas mesmo na ausência de campo, possuindo um ordenamento magnético provocado por efeitos cooperativos, podem ser classificados basicamente como ferromagnéticos e antiferromagnéticos. A principal diferença entre esses dois materiais é o tipo de ordenamento magnético proveniente do acoplamento entre spins de elétrons vizinhos.

Os materiais ferromagnéticos apresentam ordenamento paralelo dos spins. Quando aquecido a uma temperatura maior ou igual a Temperatura de Curie a agitação térmica desorganiza o ordenamento dentro dos domínios tornando o material paramagnético. Substâncias metálicas formadas por *Fe* e *Co* são exemplos de materiais ferromagnéticos.

Em um material antiferromagnético existe uma tendência de que os momentos magnéticos intrínsecos de elétrons de valência vizinhos apontem em sentidos opostos. Similarmente ao que acontece no ferromagnetismo, aqui também há a manifestação de um magnetismo ordenado porém, a temperatura crítica desses materiais é chamada de temperatura de Néel (T_N) [27]. Óxidos metálicos são exemplos de materiais que apresentam esse tipo de comportamento magnético.

2.2 Magnetismo em Ferritas

Materiais formados por óxidos de ferro com outro metal, de fórmula química MFe_2O_4 , são denominados ferritas. Esses materiais possuem comportamento magnético similar aos materiais ferromagnéticos, retendo magnetização mesmo na ausência de campo aplicado. Porém o ordenamento magnético da estrutura é diferente, pois nesses materiais os íons metálicos estão separados por um átomo de oxigênio. Assim, há um espaço maior do que a distância para o acoplamento direto entre spins de forma que as interações passam a ocorrer entre os

momentos magnéticos dos íons dos cátions metálicos com os ânions O^{2-} , e são denominadas de interações de supertroca ^[27].

A distribuição catiônica dentro dos interstícios da estrutura cristalina favorece o alinhamento anti-paralelo dos spins eletrônicos dos cátions localizados em 2 tipos de sítios, levando a um comportamento antiferromagnético. Porém, devido á diferença entre o número de ocupação dos sítios A e B e a contribuição magnética de cada íon (ver seção seguinte) o comportamento final é ferrimagnético ou antiferromagnético não compensado ^[21].

2.2.1 Estrutura

A estrutura cristalina de uma ferrita magnética pode ser do tipo hexagonal ou cúbica. O material investigado neste trabalho possui estrutura do tipo cúbica compacta em que a fórmula geral é do tipo MFe_2O_4 , onde M representa os metais divalentes. Essa estrutura é do tipo espinélio por ser análoga ao mineral espinélio ($MgAl_2O_4$). Esse arranjo cristalino é formado por um empacotamento cúbico compacto composto por 32 átomos de oxigênio, formando 64 interstícios de simetria tetraédrica (Sítios A) e 32 interstícios de simetria octaédrica (Sítios B). Os sítios são parcialmente ocupados, 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos, pelos cátions metálicos divalentes M^{2+} (Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} ...) e os cátions Fe^{3+} . A figura 9 mostra a estrutura espinélio destacando os sítios A e B ^[28] ^[29].

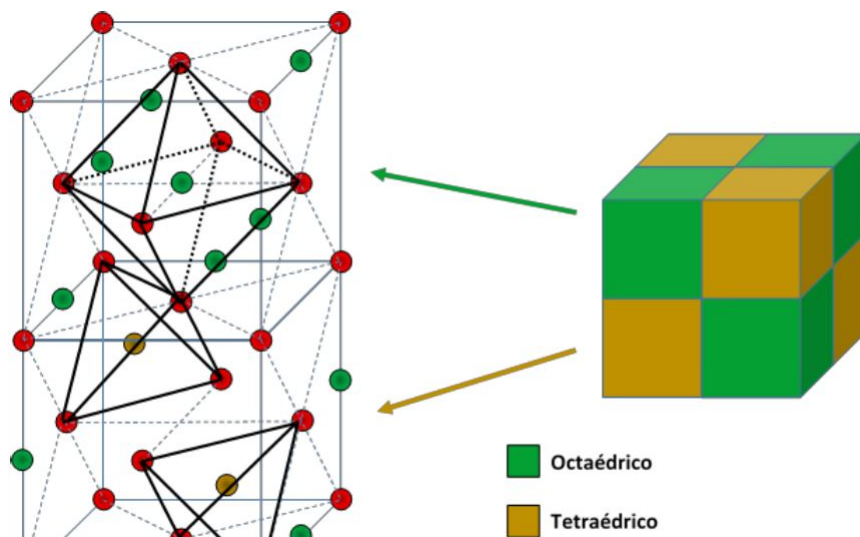


Figura 9 – Estrutura Espinélio ^[30].

Dependendo da distribuição dos cátions metálicos nos sítios a estrutura espinélio pode ser classificada como: normal, inversa ou mista. O tipo de configuração em que o espinélio pode ser encontrado varia, principalmente, com a distribuição eletrônica da camada mais externa dos metais que compõem as ferritas, devido à energia de estabilização do campo cristalino ^[31]. Na configuração do tipo *normal* o metal divalente encontra-se no sítio A e os cátions Fe^{3+} se

encontram no sítio B, possuindo fórmula cristalográfica $[M^{2+}]_A[Fe^{3+}]_BO_4^{2-}$. O Zn^{2+} possui uma preferência em ocupar o sítio A devido a sua distribuição eletrônica, d^{10} . Por isso ferritas de zinco, em geral, são do tipo normal.

Há também metais que apresentam uma maior afinidade com o sítio B (distribuições: d^6 , d^7 , d^8 ou d^9) que é o caso do Co^{2+} e Cu^{2+} que, quando formam ferritas puras, possuem estrutura do tipo *inversa*, de fórmula cristalográfica $[Fe^{3+}]_A[Fe^{3+}M^{2+}]_BO_4^{2-}$.

Por último temos a configuração em que há presença de metais divalentes nos sítios A e B, a estrutura sendo do tipo espinélio misto. É descrita pela fórmula: $[M_{(1-\Upsilon)}^{2+}Fe_{\Upsilon}^{3+}]_A[Fe_{(2-\Upsilon)}^{3+}M_{\Upsilon}^{2+}]_BO_4^{2-}$ em que Υ é o fator de ocupação. A camada mais externa de metais que não têm preferência por sítio é d^5 . Na ferrita pura de Mn^{2+} observa-se esse tipo de estrutura, chamada de *mista* ^[31]. O Fe^{3+} , também apresenta distribuição d^5 , o que pode justificar a liberdade de posicionamento em ambos os sítios.

2.2.2 Ferritas de Zn, Cu e Co

A intensidade da magnetização está fortemente relacionada com a distribuição catiônica na estrutura cristalina. Conhecendo a distribuição dos íons metálicos nos sítios A e B é possível encontrar um valor para a magnetização de saturação relacionando a diferença entre os momentos magnéticos de cada sub-rede, pela contribuição dos sítios A e B. Como mostrado por ^[32]:

$$m_s(0) = \frac{N_A \rho}{M_M} \left| \sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right| \mu_B \quad (2.4)$$

onde N_A é o número de Avogadro, M_M a massa molar da ferrita estudada, ρ a densidade, e $n_{B,i}$ é o número de magnetons de Bohr associados ao sítio i por malha elementar.

A partir da equação 2.4 e considerando a direção do momento, e o número de magnetons de Bohr por atômico que se relaciona com a distribuição eletrônica de cada metal divalente é possível calcular a magnetização de saturação das ferritas *Bulk* de Zn, Cu e Co. Os valores encontrados para essas ferritas encontram-se na tabela 5, para comparação ^[6].

A tabela 5 apresenta detalhadamente a distribuição catiônica das ferritas de Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} em que nota-se que a ferrita de zinco apresenta magnetização nula. Apesar disso, estudos mostram que em escala nanométrica, dependendo do teor de zinco, este material passa a apresentar propriedades magnéticas devida a uma migração de cations Zn^{2+} para o sítio B e consequentemente de Fe^{3+} para o sítio A ^[32].

Tabela 5 – São apresentados as configurações cristalográfica das ferritas puras de Zn, Cu e Co. Também é mostrado a distribuição de íons juntamente com seu valor de μ_B assim, como os valores de $\mu_B/malha$ e $\mu_B/molécula$. Por último, temos a magnetização de saturação calculada.

Ferrita	Configuração	Sítios A	Sítios B	$\mu_B/malha$	$\mu_B/molécula$	m_s (kA/m)
$ZnFe_2O_4$	Normal	Zn^{2+} 0	Fe^{3+} e Fe^{3+} $\overleftarrow{5}$ $\overrightarrow{5}$	0	0	0
$CuFe_2O_4$	Inversa	Fe^{3+} $\overrightarrow{5}$	Cu^{2+} e Fe^{3+} $\overleftarrow{1}$ $\overleftarrow{5}$	8	1	126
$CoFe_2O_4$	Inversa	Fe^{3+} $\overrightarrow{5}$	Co^{2+} e Fe^{3+} $\overleftarrow{3}$ $\overleftarrow{5}$	24	3	377

Apesar de conhecer o comportamento dos cátions na estrutura espinélio de ferritas *Bulk* de cobalto, zinco e cobre, no caso particular da ferrita desse trabalho, $Co_{0,5}Zn_{0,25}Cu_{0,25}Fe_2O_4$, não é possível calcular a magnetização de saturação dessa maneira pois não é possível saber exatamente a distribuição dos três metais divalentes. Assim, são necessários estudos adicionais que visem a investigação da distribuição catiônica dos metais envolvidos, por exemplo pela técnica de absorção de raios x.

2.3 Anisotropia Magnética

Como apresentado, a ordem magnética observada em cristais ferrimagnético é proveniente da energia de supertroca, via orbitais do oxigênio, favorecendo o alinhamento de spins mais próximos. Porém, esta abordagem não fornece informação sobre direções preferenciais de orientação dos spins, denominado de direções de fácil magnetização. Materiais que apresentam esse tipo de preferência são conhecidos como materiais anisotrópicos.

Existe uma energia proveniente da estrutura cristalina do material que é responsável por orientar os spins em direções cristalinas particulares. Essa energia é chamada de energia de anisotropia magnetocristalina. A origem dessa energia é decorrente do acoplamento spin-órbita que tende a acoplar o spin eletrônico ao estado orbital que é fortemente relacionado com a estrutura cristalina, como mostrado na seção anterior.

A anisotropia magnetocristalina é intrínseca de cada material. Entretanto, existem outros tipo de anisotropia que são características de cada amostra e que contribuem para determinação de uma direção preferencial de magnetização. Como, por exemplo, a anisotropia de *forma* que está diretamente relacionada com a energia magnetostática. Materiais que não possuem cristalinidade bem definida, nem forma esférica, tem nesse tipo de energia sua maior contribuição.

Para uma forma elipsoidal, a energia magnetoestática é relacionada com a direção de

orientação da magnetização da partícula em relação aos eixos do elipsoide ^[33]:

$$E = \frac{V}{2}(N_{d,x}M_x^2 + N_{d,y}M_y^2 + N_{d,z}M_z^2), \quad (2.5)$$

em que M_i é a magnetização ao longo da direção i , e $N_{d,i}$ o coeficiente de campo desmagnetizante.

Há também a anisotropia de superfície, introduzida por Néel, e que decorre da não continuidade das interações de troca que contribui para magnetização não uniforme de pequenas partículas quando estas não são perfeitamente esféricas ou quando apresentam desordem superficial de spins. Além das descritas anteriormente há anisotropia associada as interações dipolares.

A densidade de energia de anisotropia magnetocristalina de uma amostra pode ser descrita em forma de série de funções trigonométricas, de acordo com a simetria da anisotropia ^[34].

$$f_k = K_0 + K_1 \text{sen}^2(\theta) + K_2 \text{sen}^4(\theta) + \dots, \quad (2.6)$$

onde θ é o ângulo entre o vetor magnetização e o eixo de fácil magnetização, e K_n é a constante de anisotropia de ordem n .

Materiais com alta anisotropia magnética são chamados de materiais duros e necessitam de mais energia para alterar a direção de magnetização do que materiais moles, de baixa anisotropia.

O caso de uma partícula monodomínio e com anisotropia do tipo uniaxial (as amostras deste trabalho) será apresentado na seção seguinte.

2.4 Processo de Magnetização

Em materiais que se comportam como monodomínios magnéticos o processo de magnetização acontece por meio da rotação coerente dos momentos magnéticos. Em outras palavras, quando um campo magnético é aplicado o vetor \vec{M} se desloca, afastando-se da direção de fácil magnetização, contra a ação de uma força restauradora associada a anisotropia do sistema.

A seguir, será mostrado como esse processo acontece.

2.4.1 Modelo de Stoner-Wohlfarth

Em 1948, Stoner e Wohlfarth, apresentaram um modelo para explicar esse processo de magnetização ^[35]. Uma partícula monodomínio com anisotropia do tipo uniaxial pode ser descrita como um esferoide prolato, com um semi-eixo maior, que será o eixo de fácil magnetização, e um semi eixo menor. Temos que o vetor momento magnético se relaciona com o eixo de anisotropia por um ângulo θ , conforme a Figura 10.

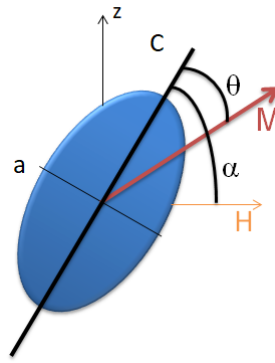


Figura 10 – Ilustração do esferoide prolato de Stoner-Wohlfarth mostrando as variáveis usadas.

Com essa configuração a densidade de energia de anisotropia se escreve como:

$$f_k = K \text{sen}^2(\theta), \quad (2.7)$$

K sendo a constante de anisotropia uniaxial.

Quando aplicado um campo externo H a um ângulo α do eixo de anisotropia a magnetização é levada para fora da direção fácil. Assim, o sistema também apresenta um termo devido à energia Zeeman e que a densidade de energia correspondente é dada por:

$$f_z = -\mu_0 m_s H \cos(\alpha - \theta), \quad (2.8)$$

em que m_s é a magnetização de saturação.

Então, a densidade de energia magnética da partícula é dada pela soma dos termos de anisotropia e Zeeman:

$$f_w = K \text{sen}^2(\theta) - \mu_0 m_s H \cos(\alpha - \theta). \quad (2.9)$$

Assim, a direção que custa menos energia ao sistema é uma posição de equilíbrio entre m_s e H que pode ser encontrada anulando a derivada:

$$\frac{\partial f_w}{\partial \theta} = 2K \text{sen}(\theta) \cos(\theta) - \mu_0 m_s H \text{sen}(\alpha - \theta). \quad (2.10)$$

A partir da equação acima, nota-se que quando não há campo magnético aplicado, ou seja, $H = 0$, temos apenas a energia de anisotropia. Já quando o campo aplicado é grande o suficiente ($H \neq 0$) a contribuição da energia Zeeman será dominante e a magnetização irá apontar na direção do campo. Nota-se também que quando não há campo aplicado a derivada se torna nula em $\theta = 0, \pi/2, \text{ e } \pi$.

A derivada segunda traz informações a respeito dos mínimos e máximos. Normalizando a derivada da equação 2.10 pela constante de anisotropia surge o termo: $h = \mu_0 m_s H / 2K$. Quando $h=0$ a energia de anisotropia é o único termo e por ser proporcional a $\text{sen}^2(\theta)$ esta apresenta dois mínimos em $\theta = 0$ e $\theta = \pi$ (ver figura 11). Quando aplicado um campo externo há mudança de intensidade dos mínimos e máximos favorecendo uma posição de menor energia em que

a direção é a do vetor de magnetização. Já quando o valor de h é alto, crítico (h_{switch}), haverá presença de apenas um máximo e um mínimo energéticos bem definidos e a magnetização tenderá ao mínimo em um processo irreversível.

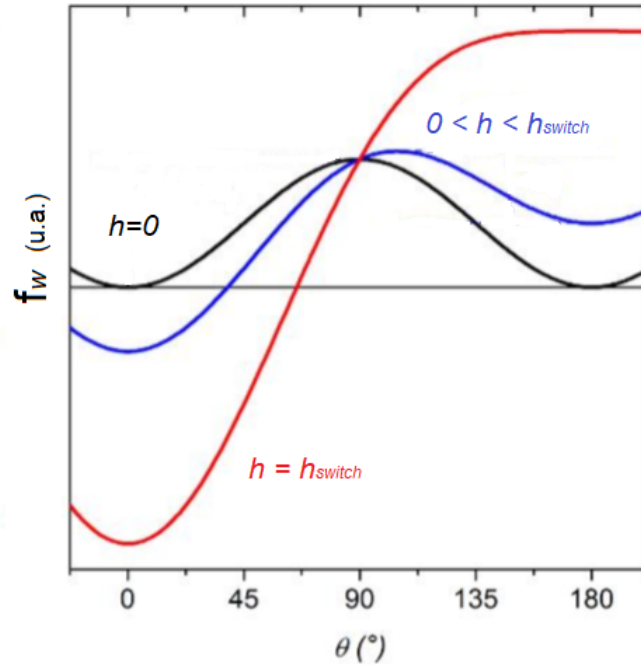


Figura 11 – Variação da densidade de energia livre magnética em função de θ para diferentes valores de campo magnético aplicado ^[36].

Para compreender o comportamento da magnetização no sentido do campo analisa-se o comportamento histerético ($m_x h$) do sistema da figura 12. Dividindo a equação 2.10 por $2K$, encontra-se a seguinte expressão:

$$h = \frac{\text{sen}(\theta) \cos(\theta)}{\text{sen}(\alpha - \theta)} \quad (2.11)$$

Pode-se escrever a magnetização M_h que corresponde a componente de m_s na direção do campo aplicado, como sendo:

$$M_h = m_s \cos(\alpha - \theta) \quad (2.12)$$

Analisando o ângulo θ nota-se que a equação 2.12 possui duas soluções: uma para θ entre 0 e π e outra para θ entre π e 2π . Estas duas soluções geram duas curvas que juntas formam uma histerese magnética.

Em medidas de histerese magnética h parte de um valor alto positivo ($h=1$), região de saturação, e depois é decrescido gradativamente até $h=-0,5$ (curva contínua azul figura 12). Depois de atingir $h=-0,5$ a curva cresce em valores negativos de campo até o valor do módulo da saturação. A segunda solução parte de ($h=-1$) e cresce até atingir $h=0,5$ (curva contínua vermelha, figura 12) e passa a decrescer em h até 1.

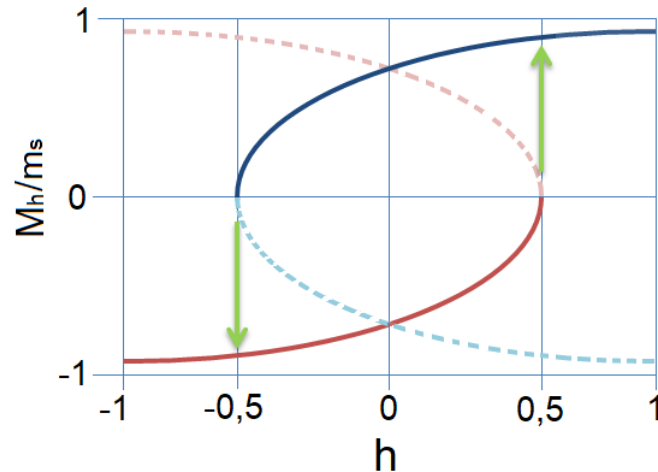


Figura 12 – Comportamento histerético do sistema para $\alpha = 45^\circ$. A curva azul é a solução para θ entre 0 e π e a vermelha para θ entre π e 2π . As setas representam a irreversibilidade na magnetização

Entre $h=0,5$ e $h=-0,5$ as duas soluções são estáveis porém a magnetização não pode superar a barreira de energia existente e permanecer na direção do campo. Quando o sistema chega a um alto valor de h (h_{switch}), $h=0,5$, os momentos saltam para a segunda solução já que a barreira de energia desaparece e a magnetização passa a estar direcionada unicamente no sentido do campo.

Em nanopartículas magnéticas monodomínio a energia térmica pode ajudar o sistema a superar a barreira de energia de anisotropia, como no caso da relaxação superparamagnética que será apresentada no capítulo 3.

2.5 Magnetometria

Para sondar as propriedades magnéticas das dispersões coloidais e das nanopartículas à base de $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram realizadas medidas magnéticas em amostras recolhidas após as etapas de coprecipitação (nanopartículas de ferrita pura) e de peptização (nanopartículas do tipo núcleo/superfície). Desta maneira a análise permite o estudo de características intrínsecas da partícula e também do efeito do tratamento térmico comparando as medidas com nanopartículas puras e nanopartículas tratadas.

Tabela 6 – Tabela mostrando as etapas e regimes das amostras analisadas.

Nome	Etapas	Amostra	Estado
PCF3	coprecipitação	BP1	Sólido
	peptização	BP3	Sólido
	peptização	BL3	Líquido ($\Phi = 0,47\%$)

Para analisar as propriedades magnéticas dessas amostras foram realizadas diferentes medidas de magnetização. Efetuamos medidas da magnetização em função do campo em

temperatura constante e medidas de magnetização em função da temperatura, com campo aplicado constante de intensidade baixa (100 Oe) e alta (90 KOe). Para realizar esses tipos de medidas foi utilizado um magnetômetro que será apresentado na seção seguinte.

2.5.1 PPMS

As medidas de propriedades magnéticas realizadas nas amostras desse trabalho foram feitas em um equipamento conhecido comercialmente como PPMS (*Physical Properties Measurement System*). O equipamento utilizado encontra-se instalado no Instituto de Física da Universidade de Brasília, trabalhando, em modo convencional, com campos magnéticos entre -9 e 9 T e temperaturas entre 1,9K e 400K, realizando medidas de Calor Específico, Eletro-transporte e Magnetometria.

Para medidas de magnetometria, o PPMS possui duas opções, o magnetômetro de amostra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer-VSM*), usado na análise das amostras desse trabalho. A outra opção é o ACMS (*AC Magnetometry System*) que realiza medidas de susceptibilidade magnética AC.

2.5.1.1 VSM

Como mencionando anteriormente as medidas feitas para investigar as propriedades magnéticas do material foram realizadas em um equipamento do tipo *VSM*. Este equipamento é utilizado desde a década de 50 para efetuar medidas de magnetização. É formado por bobinas de indução posicionadas ao redor da amostra que está presa a uma haste de material não magnético, ligada a um motor linear que é responsável pela vibração da amostra. As bobinas indutora, e conseqüentemente a amostra, são colocadas em uma câmara posicionada no meio de uma bobina supercondutora que esta imersa em He Líquido, como mostrado esquematicamente na figura 13.

A bobina supercondutora gera campos magnéticos uniformes, magnetizando a amostra, que vibra com um comportamento senoidal produzindo um campo magnético que induz uma variação de fluxo magnético e conseqüentemente uma tensão nos polos das bobinas indutoras. O processo de indução é descrito pela lei de Faraday e pode ser expressa da seguinte forma:

$$V_{bobina} = \frac{d\zeta}{dt} = \left(\frac{d\zeta}{dz} \right) \left(\frac{dz}{dt} \right), \quad (2.13)$$

sendo ζ o fluxo magnético que passa através da bobina e z é a posição vertical da amostra com relação a bobina.

Devido ao comportamento senoidal da vibração, considerando a amostra um dipolo puro, a tensão induzida pode ser expressa pela equação:

$$V_{bobina} = 2\pi f C \mu A s e n(2\pi f t), \quad (2.14)$$

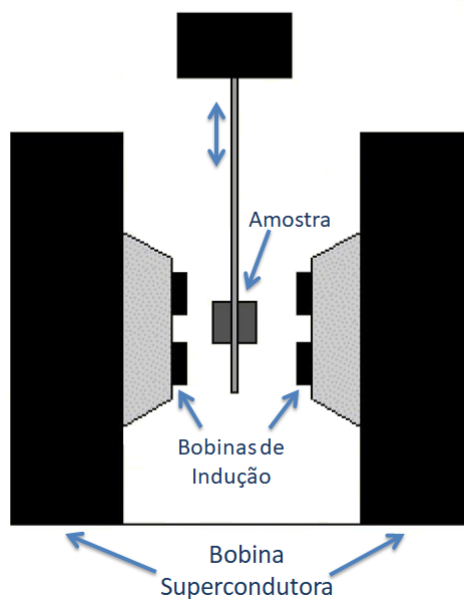


Figura 13 – Esquema do sistema PPMS-VSM. Em que uma amostra (ao centro) vibra verticalmente, entre as bobinas de indução, em meio a um campo magnético produzido pela bobina supercondutora imersa em He líquido^[21].

onde C é uma constante de acoplamento, μ é o momento magnético da amostra, A é a amplitude de oscilação e f é a frequência de oscilação.

Utilizando o aparato experimental foram realizadas diferentes medidas para conhecer propriedades magnéticas do material estudado nesse trabalho. No próximo capítulo serão apresentadas as técnicas utilizadas e seus respectivos resultados.

3 Nanomagnetismo

3.1 Superparamagnetismo de Néel

Devida a redução à escala nanométrica, as partículas magnéticas estudadas neste trabalho podem ser consideradas como monodomínios magnéticos por possuírem dimensões inferiores as paredes de Bloch.

Em equilíbrio, a barreira de anisotropia $E_a = KV$ bloqueia o momento na direção de fácil magnetização, porém, devido ao tamanho das nanopartículas, essa se torna pequena e passa a ser comparada a energia térmica $k_B T$. Desta forma, há possibilidade de mudança da direção do momentos de um eixo de fácil magnetização para outro, de modo que devido à flutuações térmicas o sistema de spins relaxa entre estas direções em um período de tempo τ_N mesmo na ausência de campo externo ^[37].

Esse tempo, τ_N , é denominado de tempo de relaxação e foi proposto por Néel em 1949^[38]. Ele é o tempo médio para ocorrer inversão do momento magnético entre dois estados de equilíbrio distintos e é expresso como:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (3.1)$$

onde τ_0 é um tempo característico que é da ordem de 10^{-9} s, k_B é a constante de *Boltzmann* e T a temperatura em *Kelvin*.

Assim, o tempo de medida se torna importante para caracterização de fenômenos magnéticos, já que caso o tempo de medida seja muito rápido, ou seja menor do que o τ_N , não será possível notar mudanças no momento magnético, e o estado magnético é considerado bloqueado. Por outro lado, quando a medida é feita de forma lenta os efeitos magnéticos resultam de uma média. Se um campo magnético é aplicado este tende a alinhar o momento da partícula enquanto a energia térmica irá desalinha-lo, exatamente como no caso de uma substância paramagnética. Entretanto, como o momento magnético de uma partícula é muito intenso comparado com um momento atômico (da ordem de $10^4 \mu_B$) então o fenômeno é chamado de superparamagnético.

3.2 Relaxação Browniana

Quando nanopartículas magnéticas são dispersas em meio líquido surge um novo mecanismo de rotação do momento magnético, que corresponde à relaxação mecânica das partículas, conhecido como rotação browniana. Esse é caracterizado por um tempo de relaxação

τ_B o qual depende da viscosidade do solvente ν , do volume hidrodinâmico V_H , da temperatura e da constante de Boltzman que é dado na forma ^[39]:

$$\tau_B = \frac{3\nu V_H}{k_B T}. \quad (3.2)$$

Quando aplicado um campo magnético os momentos magnéticos das nanopartículas tendem a se alinhar na direção do campo por rotação do momento. Em dispersões de nanopartículas os dois processos de rotação podem existir concomitantemente, no entanto, o mecanismo que possuir menor tempo de relaxação será predominante dependendo, essencialmente, da relação entre a barreira de energia de anisotropia e a energia térmica. Temos então que quando $E_a/k_B T \approx 1$ a rotação do momento é dada pela relaxação de Néel. Já quando $E_a/k_B T \gg 1$ o momento magnético sofre relaxação do tipo Browniana ^[7].

Nota-se que o volume da partícula induz o tipo de relaxação. No processo de Néel por exemplo, o tempo de relaxação aumenta de forma exponencial com o volume da partícula já na relaxação Browniana a relação é proporcional. Assim, em um sistema polidisperso, por exemplo, partículas maiores apresentam relaxação browniana e partículas menores relaxação de Néel.

3.3 Paramagnetismo Gigante

As nanopartículas que compõe os fluidos magnéticos apresentam momento magnético intrínseco, característico de materiais ferrimagnéticos. Quando dispersas em meio líquido o comportamento magnético do ferrofluido é análogo ao comportamento de uma solução de íons paramagnéticos em temperatura ambiente (300K). Entretanto, o momento de uma partícula é muito maior que o momento de um íon, de tal maneira que o comportamento paramagnético é considerado gigante.

Partindo da teoria clássica do paramagnetismo, Langevin mostrou que materiais paramagnéticos são constituídos de átomos ou moléculas com determinado momento magnético. Quando não há presença de campo magnético aplicado os momentos apontam em direções aleatórias, tornando a magnetização total nula.

Em presença de campo H surge uma direção de orientação privilegiada, o que gera uma competição entre a energia térmica e magnética. Isto quer dizer que, em temperatura constante, com o aumento do campo magnético a energia magnética se torna superior a energia térmica de forma que o momento tende a se alinhar com a direção do campo aplicado. Quando há um alinhamento total do sistema ocorre um estado de saturação no qual a magnetização não aumenta, mesmo elevando o valor do campo externo. A este estado está associado uma magnetização de saturação, m_s .

Se no processo de magnetização o sistema atinge o estado saturado e o campo magnético retornar a um valor nulo, o sistema volta para condição em que apenas a energia térmica

rege a orientação das partículas de forma aleatória, e a magnetização total volta a ser nula. Este é um processo reversível em que não há histerese.

3.3.1 Modelo de Langevin

Do ponto de vista teórico, em coloides magnéticos diluídos e em temperatura ambiente, a magnetização pode ser descrita corretamente pelo modelo de Langevin. O tratamento estatístico desse sistema segue a formulação clássica já apresentada para solução de íons, mas com momentos magnéticos muito maiores.

A orientação dos momentos magnéticos, quando em presença de um campo magnético, decorre de um balanço entre a energia térmica e a energia magnética ($E = -\mu_0\mu H$). No equilíbrio este sistema apresenta magnetização descrita por uma distribuição de Boltzmann do tipo ^{[39][26]}:

$$\frac{\langle M \rangle}{m_s} = \frac{\int \frac{\mu_0\mu H}{k_B T} \exp\left(\frac{-\mu_0\mu H}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{\mu_0\mu H}{k_B T}\right) d\Omega} = L_1(\xi), \quad (3.3)$$

em que $d\Omega$ é o ângulo sólido e $L_1(\xi)$ é a primeira função de Langevin, dada por:

$$L_1(\xi) = \coth(\xi) - \frac{1}{\xi}; \quad \xi = \frac{\mu_0\mu H}{k_B T}. \quad (3.4)$$

A descrição acima é utilizada para uma dispersão ideal, ou seja, em que não há polidispersão. Todavia, para ferrofluidos reais deve-se introduzir a função de distribuição de tamanhos $P(d)$, apresentada na equação 1.10. Então, a magnetização de coloides magnéticos, de fração volumétrica Φ , é dada pela soma ponderada das contribuições de cada partícula de tamanho d e expressa como ^[26]:

$$\frac{\langle M \rangle}{m_s \Phi} = \frac{\int d^3 L_1[\xi(d, \sigma)] P(d) dd}{\int d^3 P(d) dd}. \quad (3.5)$$

A análise dos comportamentos assintóticos da magnetização para alto e baixo campo permite a interpretação de informações acerca das amostras.

Para altos valores de campo a primeira função de Langevin torna-se $L_1(\xi) \approx \xi - 1/\xi$ e aplicando essa condição a equação 3.4, obtém-se:

$$\frac{\langle M \rangle}{\Phi} = m_s - \frac{6\mu_0 k_B T}{\pi \langle d^3 \rangle} \frac{1}{H}, \quad (3.6)$$

Observa-se que em alto campo a magnetização varia linearmente com $1/H$ de forma que em um gráfico de M/Φ vs $1/H$ (em alto campo) é possível extrapolar um valor para a magnetização de saturação m_s pelo coeficiente linear da reta. Partindo do coeficiente angular define-se um diâmetro a alto campo dado por $d_{AC} = [\langle d^3 \rangle]^{1/3} = d_0^{MAG} \exp(1,5\sigma^2)$ ^[39].

Quando o campo H é levado a valores pequenos, tem-se que $\xi \ll 1$ e $L_1 \approx \xi/3$, e a magnetização é dada por:

$$M(H) = \frac{\mu_0 m_s^2 \pi \langle d^6 \rangle}{18 k_B T \langle d^3 \rangle} \Phi H = \chi_0 H, \quad (3.7)$$

em que χ_0 corresponde a susceptibilidade magnética inicial da dispersão de nanopartículas contendo uma fração volumétrica Φ , que pode ser relacionada com o parâmetro de interação dipolar de referência Ψ_{dd} (1.5) pela relação [13]:

$$\chi_0 = \frac{\Psi_{dd} \Phi}{3}. \quad (3.8)$$

Portanto a análise de baixo campo permite determinar o parâmetro de interação dipolar magnético a partir da curva de susceptibilidade magnética inicial.

Ainda partindo da expansão para baixo campo, pode-se definir um diâmetro a baixo campo $D_{BC} = [\langle d^6 \rangle / \langle d^3 \rangle]^{1/3} = D_0^{MAG} \exp(4,5\sigma^2)$ [26].

3.3.2 Resultados Experimentais

Foram realizadas medidas de magnetização em temperatura ambiente (300K) no LFC-UnB em um magnetômetro de amostras vibrantes (explicado na sessão 2.5.1.1) operando com campos magnéticos entre -9 e +9T.

Para analisar as interações dipolares magnéticas observa-se o comportamento da curva de magnetização em baixo campo. Como discutido, partindo da curva obtém-se o valor para a susceptibilidade inicial χ_0 e por meio desse valor é possível calcular os valores para o parâmetro de interação dipolar de referência, Ψ_{dd} , do ferrofluido.

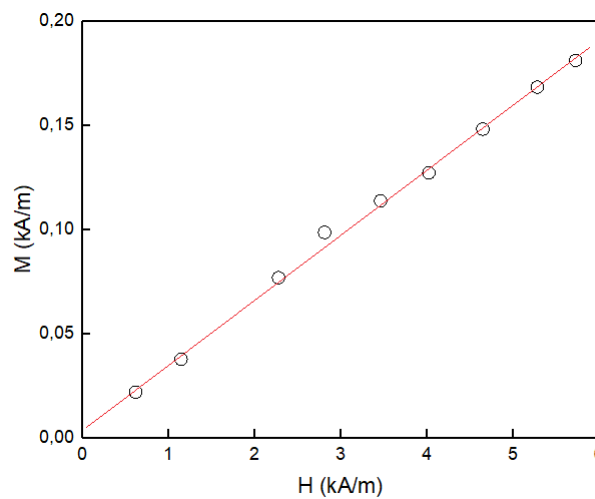


Figura 14 – Medida da susceptibilidade magnética inicial.

A figura 14 ilustra o comportamento linear da magnetização em função do campo H , quando este apresenta valores baixos. Pela inclinação da reta é encontrado o valor de χ_0 , o

que permite calcular o parâmetro Ψ_{dd} e $\gamma/4\pi$ (ver tabela 7). O valor obtido para $\gamma/4\pi$ é inferior a 1, comprovando que o ferrofluido encontra-se em regime de acoplamento fraco (ver seção 1.1.4). Assim as partículas do sistema podem ser consideradas como isoladas e o formalismo de Langevin pode ser aplicado.

Tabela 7 – Valor obtidos para o parâmetro de interação dipolar.

Amostra	Φ	χ_0	Ψ_{dd}	$\gamma/4\pi$
BL3	0,47%	0,03	19,14	$7,16 \cdot 10^{-3}$

A figura 15 mostra a curva de magnetização em função do campo obtida à 300K. A curva apresenta um comportamento global paramagnético gigante já que não há remanência e coercitividade. A linha vermelha, na figura 15, apresenta o melhor ajuste com o formalismo de Langevin. O ajuste em alto campo mostra que a magnetização varia linearmente com $1/H$, assim o coeficiente linear representa a magnetização de saturação m_s . O detalhe da figura apresenta o melhor ajuste para extrapolação do valor de m_s .

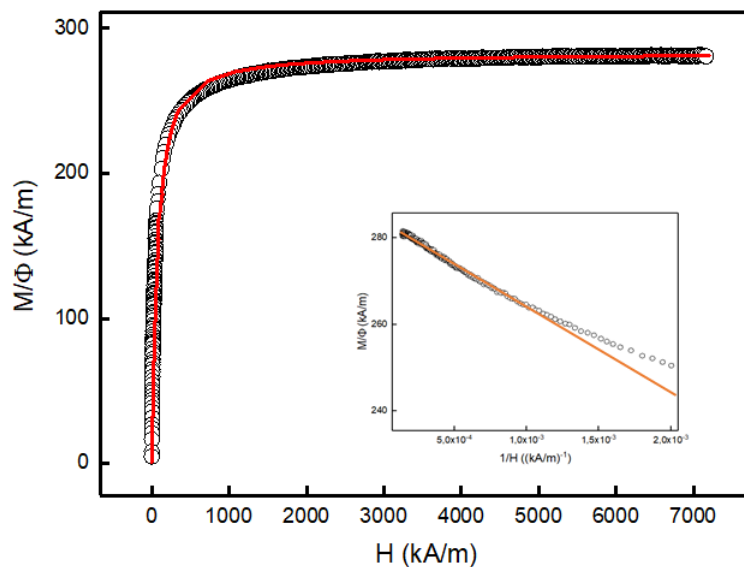


Figura 15 – Melhor ajuste do modelo de Langevin para amostra BL3. Em detalhe é demonstrado a obtenção da magnetização de saturação.

Além do M_s o ajuste fornece valores para o diâmetro característico (d_0^{MAG}), para polidispersão (σ), diâmetros em alto e baixo campo (d_{AC} , d_{BC}). Os valores obtidos para estes parâmetros se encontram na Tabela 8.

Tabela 8 – Valor obtidos pelo melhor ajuste da curva pelo modelo de Lanvegin.

Amostra	d_{RX}	d_{TEM}	σ	d_0^{MAG}	σ_{MAG}	d_{BC}	d_{AC}	d_{RX}^{calc}	m_s
(nm)	(nm)	(nm)		(nm)		(nm)	(nm)	(nm)	(kA/m)
BL3	9,2	8,8	0,26	7,5	0,30	10,7	8,4	9,4	283

Os valores obtidos para o diâmetro a partir da expansão de baixo campo foram maiores do que os obtidos em alto campo. Isso indica coerentemente que as partículas maiores se orientam com mais facilidade no limite de campos baixos, enquanto as partículas menores necessitam de um campo mais alto para se orientarem. Os resultados obtidos para o d_{MAG}^0 e σ_{MAG} estão em bom acordo com os resultados obtidos por TEM. Ainda os valores se relacionam com o tamanho obtido por difração de raios x utilizando $d_{RX}^{calc} = d_0 \exp(2,5\sigma^2)^{[7]}$.

O valor obtido para m_s quando comparado com os valores calculados (na seção 2.2.2) para as ferritas bulk de Co^{2+} (377 kA/m) e Cu^{2+} (126 kA/m) percebe-se que o valor obtido é intermediário aos valores dos dois metais. Porém, quando comparado com a magnetização de saturação de nanopartículas de ferrita do tipo núcleo/superfície de cobalto (214 kA/m)^[18], zinco (291 kA/m)^[27] e cobre (213 kA/m)^[18], o valor obtido para a ferrita mista está muito próximo dos apresentados na literatura das ferritas puras.

3.4 Dependência Térmica da Magnetização em altos campos - Lei de Bloch

Uma segunda análise da magnetização de saturação pode ser feita por meio de uma curva obtida a partir da medida da magnetização em função da temperatura, com campo de aplicado de 9T . Uma boa análise desta curva pode ser feita a partir da lei de Bloch que surge dos estudos de Felix Bloch acerca da dependência térmica da magnetização espontânea.

A Lei de Bloch surge da consideração de que as excitações coletivas dos spins dos elétrons em uma rede cristalina são afetadas pelo aumento da temperatura, resultando em uma diminuição de $m_s(T)$. As excitações coletivas estão relacionadas a uma quasipartícula chamada de mágnon que possui caráter bosônico e pode ser tratada no contexto da estatística de Bose-Einstein. Assim, a lei de Bloch é expressa como^[40]:

$$m_s(T) = m_s(0)(1 - BT^{3/2}), \quad (3.9)$$

em que $m_s(0)$ é a magnetização em temperatura nula e B é a chamada constante de Bloch.

3.4.1 Resultados Experimentais

A partir das curvas obtidas experimentalmente e possível realizar o ajuste pela lei de Bloch como mostra a figura 16. Pelo ajuste obtém-se valores para os parâmetros α e B e para m_s , ver tabela 9.

O parâmetro α da lei de Bloch foi obtido pela curva apresentada no detalhe dos gráficos. Os valores obtidos para α apresentam boa aproximação da literatura que considera para cristais *bulk* um valor igual a 3/2. Estudos indicam um desvio na lei de Bloch com $\alpha = 2$ para materiais nanoestruturados. Este desvio observado é atribuído ao confinamento espacial que

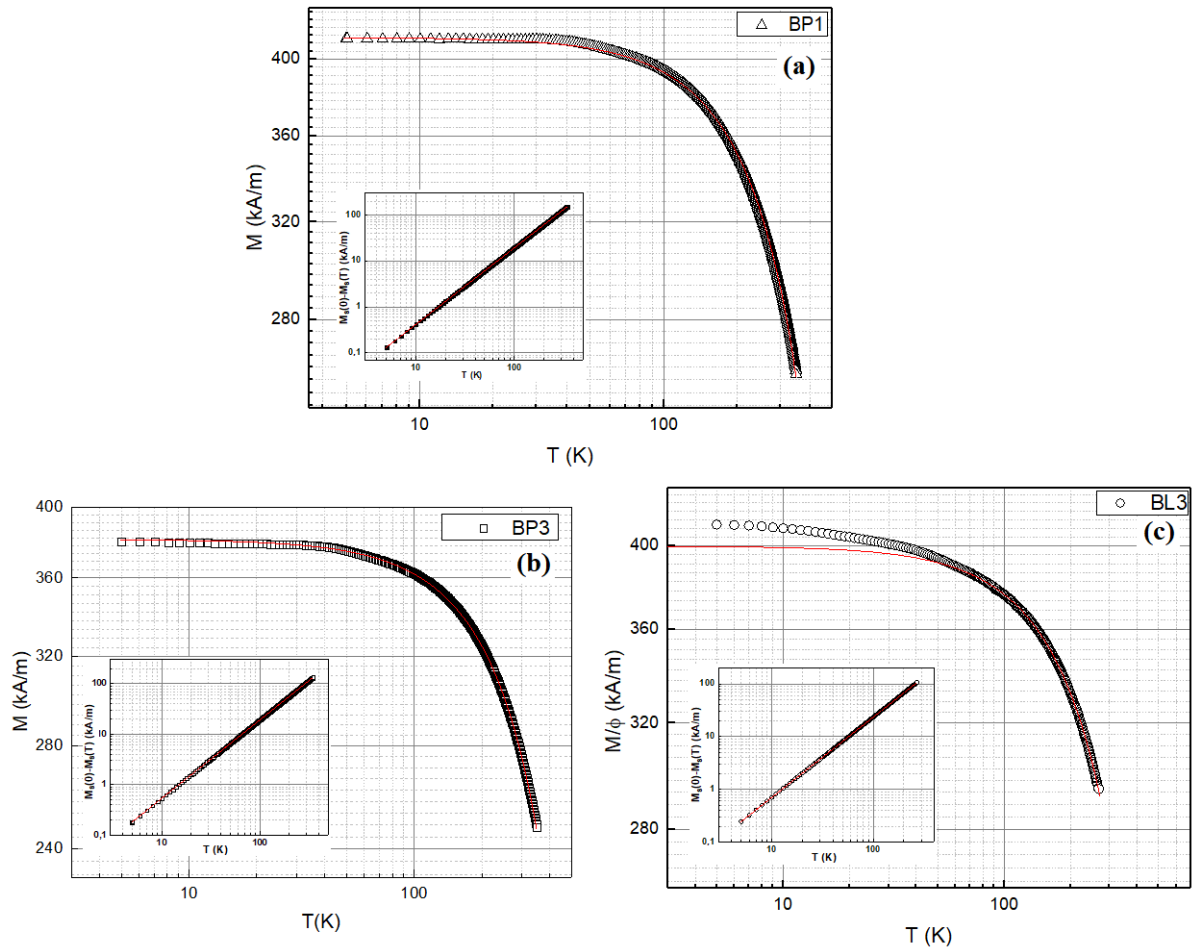


Figura 16 – Curvas $M \times T$ com um campo aplicado de 9T ,obtidas para amostras em pó antes do tratamento (a) após o tratamento (b) e em regime diluído (c). Em vermelho é mostrado o ajuste da Lei de Bloch e nos inserts são apresentados as regressões linear de onde obteve-se o parâmetro α .

induz um corte na densidade de estados de mágnons. Aqui, esse efeito não é observado e o sistema segue a Lei de Bloch.

O parâmetro B apresenta valores da mesma ordem de grandeza de materiais *bulk*.

Tabela 9 – Valor encontrados no ajuste usando a equação 3.9.

Amostra	Φ	m_s (kA/m)	α	$B (X 10^{-5})$
BP1	-	413	1,66	2,185
BP3	-	381	1,55	3,985
BL3	0,47%	398	1,53	5,23

Com relação a magnetização de saturação observa-se um decréscimo de seu valor quando comparando a amostra obtida logo após a etapa de coprecipitação com as amostras de nanopartículas tratadas. Nota-se que a partícula constituída apenas do núcleo apresenta m_s maior pois não há contribuição da camada superficial de maghemita. A introdução da superfície de maghemita diminui a magnetização já que $m_s^{\gamma-Fe_2O_3} = 350kA/m$ [32]. O alto valor da magnetização do núcleo, no caso dessa ferrita composta desses três metais divalentes e esta proporção

específica, pode ser devido a presença de cátions de cobalto e cobre em sítio B e uma maior migração de íons de Ferro para sítio A.

Além disso é observada uma diferença entre os valores da magnetização de saturação das amostras obtidas antes e após a etapa de peptização. Nota-se também uma fuga da lei de Bloch em baixas temperaturas para amostra líquida. Estas observações são indício do efeito de superfície que aparece em coloides magnéticos em temperaturas menores que 50 K ^[41]. Este efeito pode ser proveniente do congelamento de spin em uma camada desordenada em uma estrutura tipo vidro de Spin, do inglês *spin-glass-like*(SGL).

3.5 Temperatura de Bloqueio

O superparamagnetismo está associado com o tempo característico da técnica experimental utilizada para medidas de magnetização, geralmente este tempo é de 100s pois corresponde ao tempo necessário para medir a remanência de um material. Quando o tempo de medida τ_m é bem maior que o tempo de relaxação de Néel, a média da magnetização é zero. Ao contrário, se $\tau_m \ll \tau$, a magnetização é bloqueada em uma das direções de fácil magnetização. A transição entre estado bloqueado e superparamagnético ocorre para $\tau = \tau_m$ e a temperatura na qual acontece é chamada temperatura de bloqueio que é dada por:

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)}. \quad (3.10)$$

Utilizando $\tau_m = 10^2 s$ e $\tau_0 = 10^{-9} s$ escreve-se:

$$T_B = \frac{E_a}{25k_B}. \quad (3.11)$$

Logo, pode-se associar um volume crítico acima do qual as partículas passam a está bloqueadas magneticamente. Este é dado por:

$$V = \frac{25k_B T}{K}. \quad (3.12)$$

O volume crítico é diretamente proporcional a temperatura, de forma que em um regime polidisperso populações de partículas com tamanhos diferentes passam do regime superparamagnético para o regime bloqueado em diferentes temperaturas.

O estudo de propriedades magnéticas entorno da temperatura de bloqueio induz uma boa análise qualitativa, e por ora quantitativa, do regime superparamagnético. A seguir vamos descrever um dos protocolos de medidas magnéticas que investigam este fenômeno.

3.5.1 Dependência térmica da magnetização em baixo campo

Para analisar o comportamento superparamagnético duas técnicas de magnetometria são comumente adotadas. A primeira técnica é chamada de *Zero Field Cooled* (ZFC) e a segunda

Field Cooled Cooling (FCC). A associação da técnica ZFC com a FCC, fornece informações acerca de propriedades magnéticas referentes aos estados bloqueado e superparamagnético. Abaixo, de forma detalhada, são descritos os procedimentos experimentais usuais dessas técnicas:

- *Magnetização ZFC* - Esta técnica se inicia a partir de uma temperatura em que as partículas estejam em estado superparamagnético para que o sistema seja bloqueado com os momentos magnéticos apontando em direções aleatórias, garantindo assim uma magnetização nula em baixas temperaturas. Em seguida é iniciado o congelamento da amostra até temperaturas menores que a temperatura de bloqueio sem aplicação de campo magnético. Com o sistema em estado congelado, a medida começa com a aplicação um campo magnético de intensidade baixa enquanto a temperatura aumenta até atingir o patamar em que as partículas encontram-se desbloqueadas novamente.
- *Magnetização FCC* - A segunda técnica, ao contrário da anterior, começa pelo congelamento da amostra com campo magnético aplicado, de valor igual ao utilizado na ZFC. Seguindo a técnica anterior, o resfriamento da amostra parte de uma temperatura acima da temperatura de bloqueio. Após o congelamento, a medida é realizada até o desbloqueio total da amostra.

A combinação dessas técnicas permite determinar valores para a temperatura de bloqueio T_B , que representa a temperatura de transição entre o regime superparamagnético para o regime bloqueado. Associado ao encontro das curva é possível encontrar um valor para temperatura de irreversibilidade T_{irr} , apenas quando essa temperatura é atingida pode-se assegurar que de fato todas as partículas estão desbloqueadas [42].

Na sessão seguinte serão mostrados os resultados encontrados e a análise das curvas obtidas pelas técnicas de medidas magnéticas descritas.

3.5.2 Resultados Experimentais

Utilizando o protocolo de medida ZFC-FCC, com um campo aplicado de 100 Oe, em um intervalo de temperatura entre 5K e 350K para amostras em pó e 5K e 270K para amostra diluída, foram obtidos as curvas apresentadas na figura 17.

Como mostrado pela curva de susceptibilidade inicial da amostra diluída é assegurado que as interações dipolares são fracas. No pó, apesar de haver interações de troca interpartículas, há predominância das interações dipolares magnéticas [21]. Analisando as curvas ZFC-FCC para as amostras em pó e diluídas obtidas após a etapa de peptização, nota-se algumas diferenças no comportamento magnético.

Nas curvas FCC é observado um acréscimo da magnetização na região de temperaturas < 200K para amostra de ferrofluido diluído enquanto que para amostra em pó observa-se indícios

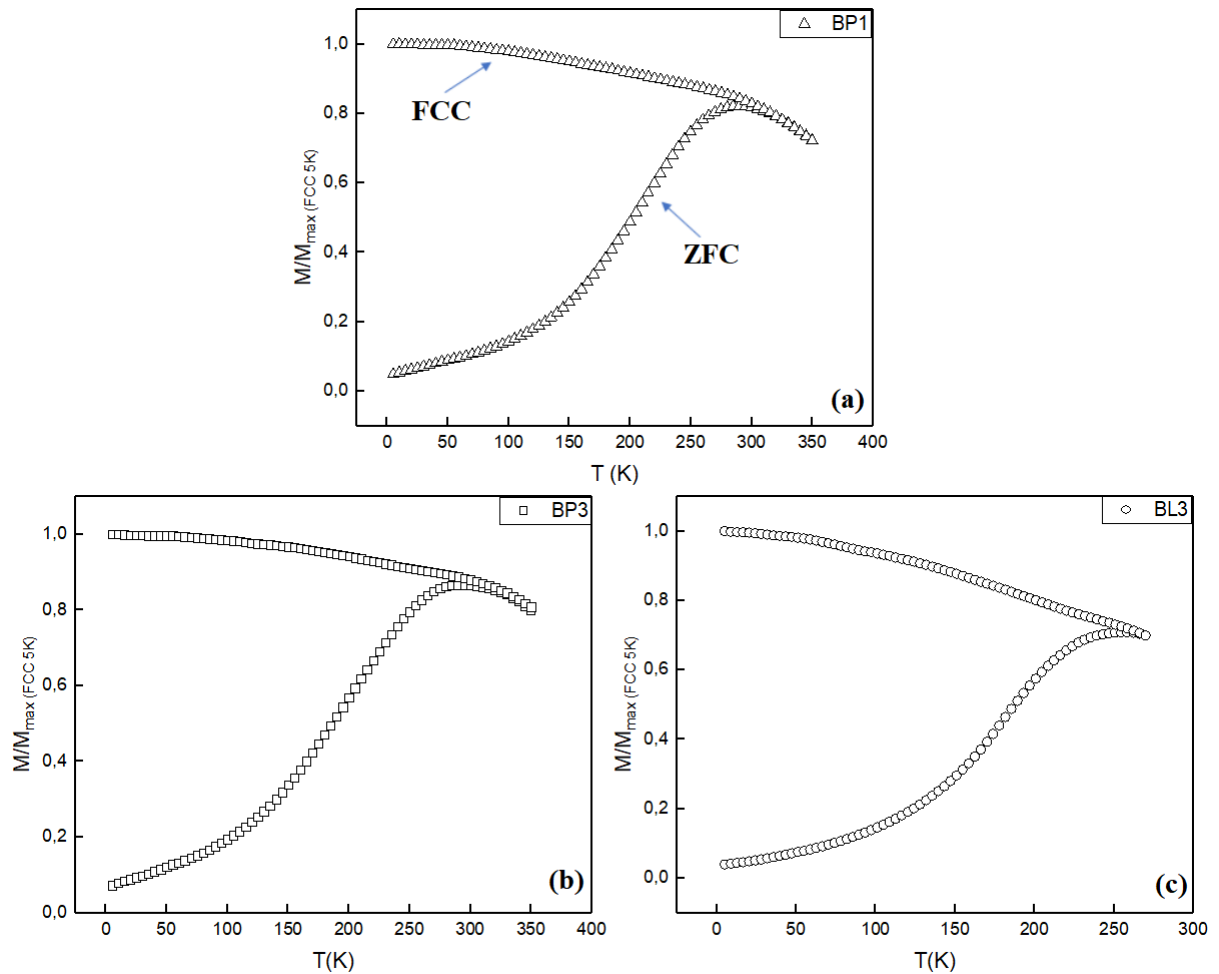


Figura 17 – Resultados das medidas magnéticas utilizando o protocolo ZFC-FCC para as amostras (a) em pó antes do tratamento de superfície, (b) pó após o tratamento e (c) ferrofluido diluído.

de um comportamento típico de estruturas *Super-Spin-Glass (SSG)* [43], que ocorre devido ao comportamento coletivo dos núcleos, já que nessas temperaturas os spins de superfície estão flutuando. Nesse caso, as interações dipolares passam a desempenhar papel importante no comportamento magnético global da amostra. Entretanto, verificamos que o máximo da magnetização ZFC é muito próximo da temperatura máxima utilizada no equipamento, o que pode modificar o comportamento da curva FCC.

Por outro lado, a obtenção de um pico na curva de magnetização ZFC permite uma análise quantitativa da temperatura de bloqueio pode ser feita a por meio da integração da curva representando $d(M_{ZFC} - M_{FCC})/dT$, em que a temperatura que corresponde a 50% da curva apresenta o ponto em que metade das partículas passam para o estado superparamagnético [36].

A Tabela 10 reúne os valores para a temperatura máxima T_{max} , obtida pelo pico da curva ZFC, a temperatura de irreversibilidade T_{irr} , que é a temperatura a partir da qual a curva ZFC e FCC se distanciam em 1% e a temperatura de bloqueio T_B . A partir do valor de T_B foi possível obter a energia de anisotropia E_A e sua constante associada K por meio das equações 3.11 e

3.12.

Tabela 10 – Valor obtidos a partir das curvas ZFC-FCC.

Amostra	T_B (K)	T_{max} (K)	β	T_{irr} (K)	E_a ($10^{-20}J$)	K ($10^5 J/m^3$)
BP1	192	290	1,5	302	6,6	1,8
BP3	183	292	1,6	313	6,3	1,5
BL3	166	255	1,5	259	5,7	1,4

Comparando os valores de T_B das amostras em pó, nota-se uma ligeira diferença que poderia estar relacionada com a distribuição de tamanhos. Como a temperatura de bloqueio é diretamente proporcional ao volume espera-se que partículas de diâmetro menor passem para o estado superparamagnético em temperaturas menores. Entretanto deve ser levado em conta também a diferença de anisotropia magnética entre a superfície da maghemita e o núcleo de ferrita mista.

Nota-se uma diferença entre o T_B e T_{max} para todas as amostras. Uma explicação razoável para este comportamento é relativa à distribuição de tamanhos. Comparando os valores encontrados observa-se que T_{max} apresenta um valor maior do que T_B , e as duas temperaturas podem ser relacionadas pela seguinte relação ^[44]:

$$T_{max} = \beta T_B, \quad (3.13)$$

em que β normalmente apresenta valor entre 1,5 e 2,5 para distribuições do tipo log-normal.

As amostras estudadas apresentaram valores de β próximo de 1,5 (ver Tabela 10) indicando uma distribuição de tamanhos do tipo log-normal.

Comparando os valores obtidos para E_a é reparado que a amostra sem tratamento apresenta um valor pouco maior do que as amostras com tratamento. O mesmo comportamento ocorre com a temperatura de bloqueio e com a constante de anisotropia. Na ausência de diferenças significativas no tamanho das nanopartículas antes e depois do tratamento superficial, parece plausível associar esses resultados com a diferença de anisotropia entre os dois tipos de partículas.

Com relação a constante de anisotropia K é observado que ela possui um valor muito elevado para as três amostras. Este é muito próximo do valor conhecido para a ferrita de cobalto, $2 \times 10^5 J/m^3$ ^[6] e maior em mais de uma ordem de grandeza que o valor referenciado para a maghemita, $1,1 \times 10^4 J/m^3$ ^[6]. Devido à composição química do núcleo, onde 50% da fração de metais divalentes é de íons de Co^{2+} temos uma forte contribuição anisotrópica deste material que eleva a constante das nanopartículas de ferrita mista pura. Já no caso da amostra BP3, a criação da superfície de maghemita induz uma contribuição menos dura e a constante de anisotropia das nanopartículas do tipo núcleo/superfície diminui em comparação com as partículas não tratadas, BP1.

A comparação entre os resultados obtidos para as amostras BP3 e BL3 mostra que há um aumento de T_B , das energia e constante de anisotropia no caso das nanopartículas na forma de pó. Esse resultado é associado com a existência de interações interpartículas mais intensas no pó onde a distância interpartículas é mínima.

3.6 Histereses Magnéticas

Além das medidas ZFC-FCC foram realizadas medidas de histereses magnéticas que podem ser analisadas no contexto do modelo de Stoner-Wohlfarth, considerando nanopartículas com simetria uniaxial. A técnica utilizada para medir ciclos de histereses consiste em medir a magnetização em função do campo aplicado em uma temperatura constante. Neste trabalho foram realizadas medidas de histereses magnéticas em diferentes temperaturas, variando o campo de -9T a 9T. A figura 18 apresenta um ciclo de histerese típico obtido a temperatura de 5K. O ciclo é saturado apresentando um intervalo amplo de campo onde a magnetização é reversível ($2000 \leq 7000 \text{ kA/m}$).

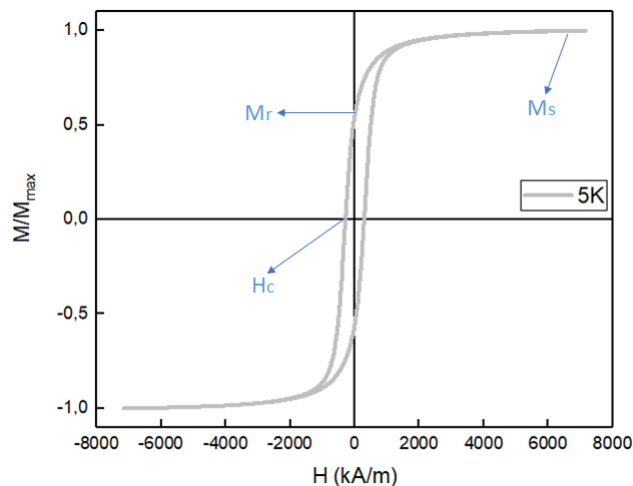


Figura 18 – A figura apresenta o ciclo de histerese magnética, à 5K, obtido para amostra BP3.

Medidas de histereses magnéticas são adotadas frequentemente devido a quantidade de informação que se pode retirar dela, como por exemplo a magnetização remanente M_r , a magnetização de saturação m_s , e o campo coercivo H_c . Essas grandezas estão indicadas na figura 17 e os valores encontrados para as três amostras estudadas estão na tabela 11.

Tabela 11 – Valores obtidos a partir de histeres magnéticas à 5K. Em que H_c é o campo coercivo, M_r a magnetização remanente, M_s a magnetização de saturação da amostra.

Amostra	H_c (kA/m)	M_r (kA/m)	m_s (kA/m)	M_r/m_s
BP1	367	200	416	0,48
BP3	289	191	387	0,49
BL3	305	196	410	0,47

A razão entre M_r/m_s fornece informação a cerca do tipo de anisotropia. A teoria de Stoner-Wohlfarth prevê um valor igual a 0,5 para nanopartículas do tipo uniaxial. Os valores , muito próximo de 0,5 no caso das três amostras corroboram para este tipo de simetria.

3.6.1 Dependência Térmica do campo coercivo

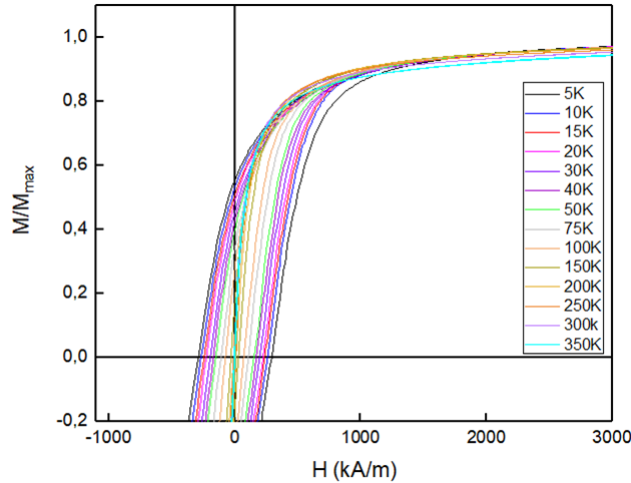


Figura 19 – Ciclos de histerese normalizados pela magnetização máxima, em função da temperatura para a amostra BP3.

Observando o comportamento do ciclo de histerese percebe-se uma forte dependência térmica das grandezas M_r , m_s e H_c , como mostra a figura 19. Este fenômeno advém principalmente da energia magnetostática e das características intrínsecas criadas pelas anisotropias.

Uma análise das interações intrapartículas e interpartículas de longo alcance pode ser feita pelo do campo coercivo (H_c) que é definido com o campo magnético necessário para desmagnetizar a amostra. A dependência térmica do campo coercivo pode ser estudada por meio da Lei de Kneller.

3.6.2 Lei de Kneller

Em um processo de magnetização reversível a barreira necessária para reverter o sentido do momento é ^[37]:

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{\mu_0 m_s H}{2K} \right)^2. \quad (3.14)$$

A reversão do momento ocorrerá quando o campo externo for igual ao campo coercivo e que a barreira seja menor do que $25k_B T$ reescrevendo a equação 3.14 com $\Delta E = 25k_B T$ e $H = H_c$ encontra-se:

$$H_c = \frac{2K}{\mu_0 m_s} \left[1 - \left(\frac{25k_B T}{KV} \right)^{1/2} \right] = \frac{2K}{\mu_0 m_s} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right]. \quad (3.15)$$

Generalizando a uma distribuição aleatória de fácil magnetização:

$$H_c = 0,48 \frac{2K}{\mu_0 m_s} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right]. \quad (3.16)$$

Expressão conhecida como lei de Kneller^[45].

3.6.3 Resultados Experimentais

As histereses magnéticas medidas em diferentes temperaturas fornecem diferentes valores de H_c que foram usados para construção de uma curva do tipo $H_c(T)$, como apresentado na Figura 19.

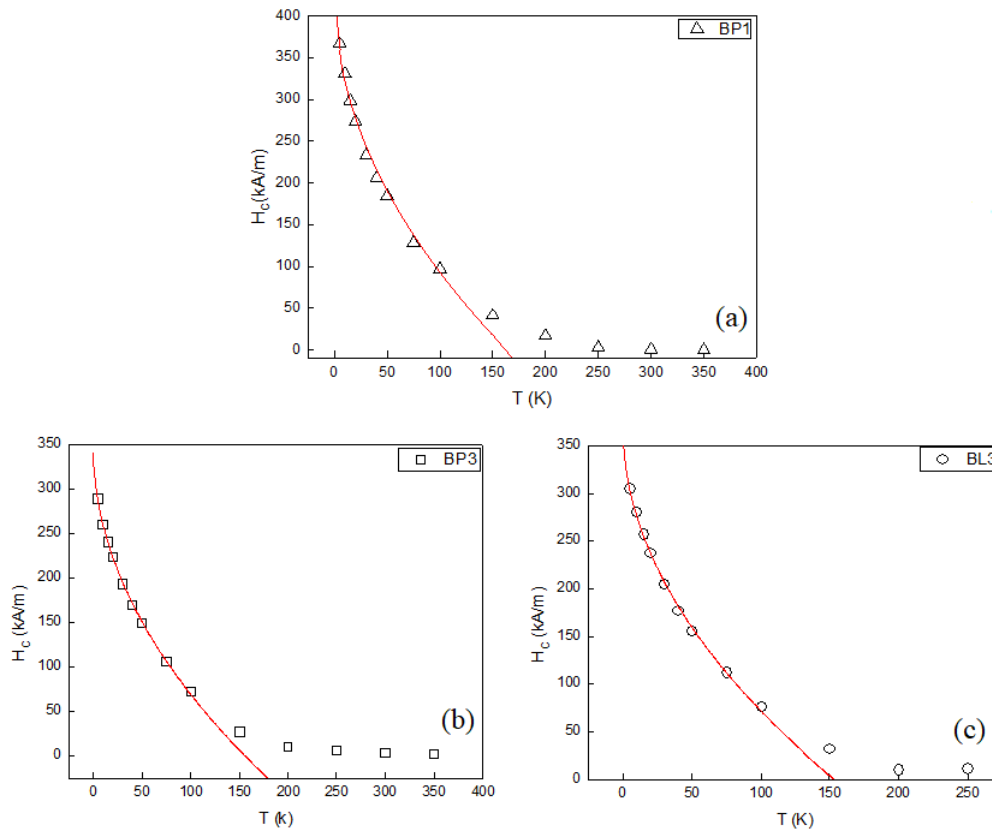


Figura 20 – Curvas $H_c \times T$ obtidas para as três amostras. A linha vermelha representa o ajuste da lei de Kneller.

A curva em traço contínuo corresponde ao ajuste realizado utilizando a equação 3.16. Observa-se que em baixas temperaturas (longe da temperatura de bloqueio) os resultados experimentais são bem ajustados. Entretanto para maiores temperaturas (aproximadamente superiores a 100 K) a lei de Kneller não é mais seguida. Esse resultado foi recentemente analisado em detalhes^[34] e foi mostrado que incluindo, por um lado a população de partículas superparamagnéticas, que aumenta a medida que T aumenta, e por outro lado a dependência térmica da constante de anisotropia, é possível ajustar as variações térmicas em todo o intervalo de temperaturas. Nessa dissertação, o nosso objetivo sendo a investigação da magnetização e

anisotropia de partículas a base de $Co_{0,52}Zn_{0,24}Cu_{0,24}Fe_2O_4$, nos limitaremos a nosso estudo em mais baixas temperaturas.

Do ajuste das curvas pela equação 3.16 obteve-se valores para o campo coercivo, termo multiplicativo, $H_{ci}(0)$ (que corresponde ao $H_c(0)$ e T_B e da energia de anisotropia e da constante de anisotropia, associadas a essa temperatura. Utilizando o valor de H_{ci} foi calculado um valor para a temperatura de bloqueio intrínseca T_{Bi} . Os valores encontrados, para todas as amostras, são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores obtidos pelo ajuste da Lei de Kneller para os dados extraídos dos ciclos de histereses.

Amostra	$H_{ci}(0)$ (kA/m)	T_{Bi} (K)	T_B (K)	β	E_a ($\times 10^{-20}J$)	K ($\times 10^5 J/m^3$)
BP1	427	244	163	1,5	5,6	1,5
BP3	348	206	156	1,3	5,4	1,3
BL3	371	229	152	1,5	5,3	1,2

Por meios dos valores apresentados na Tabela 12 observa-se que também existe uma diferença entre os valores de T_B e T_{Bi} isso acontece devido à distribuição de tamanhos que pode ser verificada por uma relação como a usada na equação 3.13. De forma que:

$$T_{Bi} = \beta T_B, \quad (3.17)$$

Utilizando os valores fornecidos pela Tabela 12 encontrou-se valores de β próximos de 1,5 para as amostras BP1 e BL3 pode confirmar uma distribuição do tipo log-normal. Já a amostra BP3 apresentou um valor da constante β ligeiramente abaixo do esperado e diferente da BL3, que apresenta partículas de mesma composição. Isso ocorreu devido ao H_{ci} da amostra em pó ser menor do que a amostra diluída devido ao efeito desmagnetizante das interações dipolares magnéticas que estão presentes apenas no pó, influenciando diretamente o T_{Bi} .

Comparando os valores obtidos para a constante de anisotropia a partir da lei de Kneller com os valores obtidos pelas curvas ZFC-FCC observa-se uma boa convergência apesar dos métodos serem diferentes. Assim, em ambas as análises, as grandezas sondadas mostram que com somente 50% de cobalto (íon com forte anisotropia) e 50% de íons pouco anisotrópicos (Cu^{2+} e Zn^{2+}) as nanopartículas sintetizadas apresentam anisotropia elevada e próxima à ferrita de cobalto *bulk*.

Conclusões e Perspectivas Futuras

As nanopartículas de ferritas mistas de Co-Zn-Cu produzidas pelo método químico de coprecipitação hidrotérmica e dispersas em meio aquoso foram investigadas por diferentes técnicas de magnetometria.

Inicialmente, foi analisado o comportamento da magnetização à temperatura ambiente para amostra BL3. Como atestado pela regressão linear da curva de magnetização em baixo campo esta amostra encontra-se em regime não interagente. Assim, o formalismo de Langevin foi aplicado ao sistema. A partir do melhor ajuste da curva de magnetização à 300K com a função de Langevin, adaptada para um regime polidisperso, foram obtidos valores para diâmetro em alto e baixo campo magnético, e para magnetização de saturação.

Também foi investigado a dependência térmica da magnetização de saturação por meio da lei de Bloch. Desvios a lei em baixas temperaturas indicaram um comportamento tipo vidro de spins (SGL) em que ocorre um congelamento dos spins na superfície da partícula. Além disso, foi notada uma diferença entre os valores de magnetização, entre a amostra em pó e diluída, proveniente das interações dipolares que possui efeito desmagnetizante no caso da amostra em forma de pó. Pela lei de Bloch foram obtidos valores de B coerentes com a literatura.

Utilizando o protocolo ZFC-FCC foram obtidos valores para a energia e constante de anisotropia, por meio da temperatura de bloqueio. A temperatura máxima T_{max} pode ser retirada da curva e se relaciona com T_B por meio de uma constante β , que apresentou valores próximos do esperado para distribuição de tamanhos do tipo log-normal. Ao analisar a energia e constante de anisotropia observou-se valores altos e próximos dos encontrados para o material *bulk* da ferrita de cobalto o que mostra que este material é bastante duro, provavelmente devido ao Co compor 50% dos metais divalentes do núcleo .

Por meio da lei de Kneller pode-se obter valores para a temperatura de bloqueio por duas formas distintas. A primeira obteve-se pelo H_{ci} e a segunda pelo ajuste da lei de Kneller, T_{Bi} e T_B respectivamente. Estas duas temperaturas foram relacionando também por um fator β que apresentou resultado de 1,5 para as amostras BP1 e BL3. Utilizando os valores de T_B foi possível calcular a energia e constante de anisotropia, e esses apresentaram valores muito próximo dos valores obtidos pelas curvas ZFC-FCC.

A partir do estudo desse material como essa composição específica foi observado que a síntese e análise do comportamento magnético de nanopartículas de ferrita mista variando o teor dos metais divalentes pode ser um bom meio para investigar as propriedades magnéticas ligadas a composição química e a distribuição de cátions no sítios da estrutura espinélio.

Tendo em vista a estrutura cristalina das nanopartículas e a discussão feita no segundo

capítulo sobre a influência da distribuição catiônica na magnetização, estudos de absorção de raios x se tornam necessários para entender melhor as propriedades de magnetização e anisotropia nesse material.

Referências

- 1 DREXLER, K. E. *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*. New York: John Wiley & Sons, 1992. Citado na página 10.
- 2 FABIANO, A. et al. Core-Shell Bimagnetic Nanoadsorbents for Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier, v. 362, n. September 2018, p. 82–91, 2019. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.008>>. Citado na página 10.
- 3 LUIS, T. *Síntese e auto-organização de nanopartículas ferromagnéticas metálicas visando aplicações em gravação magnética de ultra-alta densidade e ímãs permanentes de elevado desempenho*. Tese (Doutorado) — USP, 2015. Citado na página 10.
- 4 COPPOLA, P. et al. Hydrothermal synthesis of mixed zinc–cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer Netherlands, v. 18, n. 5, p. 138, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 15.
- 5 FRANÇA, C. A. S. de. *Elaboração e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas do Tipo Core-Shell Co_{0,50}Cu_{0,25}Zn_{0,25}Fe₂O₄@ -Fe₂O₃*. Dissertação (mestrado)—Universidade de Brasília, Programa de Pós-Graduação em ciências de materiais, 2018.: [s.n.]. Citado 7 vezes nas páginas 10, 14, 16, 17, 18, 19 e 20.
- 6 CULLITY, B. D. & GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*,. second. New Jersey: IEE Press, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 10, 22, 26 e 44.
- 7 PEIXOTO, V. P. *PRODUÇÃO DE NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS DE FERRITAS MISTAS DE Zn-Mn E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS ISOLADAS*. Dissertação (mestrado)—Universidade de Brasília, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.: [s.n.], 2013. 71 p. Citado 4 vezes nas páginas 12, 14, 35 e 39.
- 8 SHLIOMIS, M. I. Magnetic Fluids. *Sov. Phyuys Usp*, v. 17, p. 153, 1974. Citado na página 12.
- 9 SCHOLTEN, P. C. Colloid Chemistry of Magnetic Fluids. Thermomechanics of magnetic fluids. *Hemisphere Publishing Corporation, Bristol*,, 1978. Citado na página 13.
- 10 MÉNAGER, C. et al. Osmotic equilibrium between an ionic magnetic fluid and an electrostatic lamellar phase. *Langumir*, v. 12, p. 415, 1996. Citado na página 13.
- 11 ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. Londres: Academic Press, 1985. Citado na página 13.
- 12 RUSSEL W.B., SAVILLE, D.A., SCHOWALTER, W. *Colloidal Dispersions*. Cambridge. Great Britain: [s.n.], 1989. Citado na página 13.
- 13 MÉRIGUET, G. et al. Magnetic fluids with tunable interparticle interaction: monitoring the under-field local structure. . *Magnetohydrodynamics*, v. 48, p. 527, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 37.
- 14 SILVA, F. G. *Propriedades magnéticas, desordem de superfície e polarização por Intercâmbio de nanopartículas magnéticas*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, 2013. Citado na página 14.

- 15 TOURINHO, F. A. *Ferrofluides a base de ferrite de cobalt et manganese Elaboration, Comportement physicochimique et magnetique*. Tese (Doutorado) — Université Pierre Et Marie Curie, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 16.
- 16 TOURINHO, F. et al. Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF) based on spinel ferrite nanostructures $[(M_{1-x}Fe_x)_2(Fe_{2-x}M_x)_2]BO_4$. *Brazilian Journal of Physics*, v. 28, n. 4, p. 00–00, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 18.
- 17 FIUZA, T. L. d. S. *Estudo da Microestrutura de Nanocoloides Magnéticos por Espalhamento de Raio-X em Baixo Ângulo*. Dissertação (mestrado)—Universidade de Brasília, Programa de Pós-Graduação em Física, 2016.: [s.n.]. 95 p. Citado na página 15.
- 18 GOMES, J. D. A. et al. Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: Chemical and magnetic analysis. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 16, p. 6220–6227, 2008. ISSN 19327447. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 39.
- 19 PILATI, V. et al. Core/Shell Nanoparticles of Non-Stoichiometric Zn-Mn and Zn-Co Ferrites as Thermosensitive Heat Sources for Magnetic Fluid Hyperthermia. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 5, p. 3028–3038, 2018. ISSN 19327455. Citado na página 16.
- 20 GUIMARÃES, A. P. *A pedra com alma, a fascinante história do magnetismo*. Rio de Janeiro: Civilização Brasileira, 2011. Citado na página 21.
- 21 VIEIRA, C. A. d. M. *Efeitos das interações magnéticas entre partículas nas propriedades de bloqueio de nanocristais de ferrita de cobalto*. Dissertação (mestrado)—Universidade de Brasília, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.: [s.n.]. Citado 4 vezes nas páginas 21, 25, 33 e 42.
- 22 GRIFFITHS, D. J. *Eletrodinâmica*. 4^a. ed. São Paulo: PEARSON, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 23.
- 23 BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Matter*. [S.l.]: Oxford University Press, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- 24 GUIMARÃES, A. P. *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- 25 OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. B. de. *Introdução à Física do Estado Sólido*. 2^a. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2011. Citado na página 23.
- 26 SILVA, F. G. Propriedades de Exchange Bias e Congelamento de Spins de Superfície em Nanopartículas Magnéticas. *Instituto de Física*, Mestrado, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 24, 36 e 37.
- 27 GOMES, R. C. *Dispersões de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell : propriedades magnéticas e termodifusivas*. Tese (Doutorado), 2014. Citado 3 vezes nas páginas 24, 25 e 39.
- 28 GOMES, J. A. *Estudo das propriedades estruturais locais de fluidos magnéticos: da nanopartícula à dispersão*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, Brasília, 2007. Citado na página 25.
- 29 PAULA, F. L. O. *Investigação da ordem local de nanocolóides magnéticos por espalhamento em baixo ângulo*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, 2009. Citado na página 25.

- 30 GOMIDE, G. S. *Propriedades magnéticas intrínsecas e coletivas de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Mn*. Dissertação (mestrado)—Universidade de Brasília, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013., 2013. Citado na página 25.
- 31 SILVA, F. H. M. da. *Estudo Estrutural, Distribuição Catiônica e Estado de Oxidação em Nanopartículas Magnéticas de Ferrita do Tipo Core-Shell*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- 32 GOMES, J. A. et al. Structural, Chemical, and Magnetic Investigations of Core Shell Zinc Ferrite Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry. C*, v. 116, p. 24281–24291, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 40.
- 33 Eduardo Carvalho Sousa. *Desordem de spins, anisotropia magnética e magneto-ótica de nanopartículas de ferrita*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, 2007. Citado na página 28.
- 34 GOMIDE, G. S. *Uma contribuição ao nanomagnetismo : dependência térmica da coercividade e da anisotropia magnética em sistemas polidispersos de partículas ferrimagnéticas*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 47.
- 35 E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 826, n. May, 1948. Citado na página 28.
- 36 MUSCAS, G. *Tuning the magnetic anisotropy in nanostructured magnetic oxides Magnetic properties of ferrite and manganite nanostructures*. Tese (Doutorado) — Università degli studi di Cagliari, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 43.
- 37 BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, v. 30, n. 4, p. S120–S129, 1959. ISSN 10897550. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 46.
- 38 NÉEL, L. Propriétés magnétiques des ferrites; Férrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Annales de Physique*, p. 137–198, 1948. Citado na página 34.
- 39 ALVES, C. R. *EFEITOS DE TAMANHO FINITO E INTERFACE EM NANOPARTÍCULAS E NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 36.
- 40 BLOCH, F. Zur Theorie des Ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, p. 206– 219, 1930. Citado na página 39.
- 41 AQUINO, R. et al. Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 72, n. 18, p. 1–10, 2005. ISSN 10980121. Citado na página 41.
- 42 LEITE, R. Propriedades Magnéticas de Memória e Envelhecimento, Exchange Bias e Treinamento de Nanopartículas tipo core-shell em regime de Interações Dipolares Fracas e Fortes. 2016. Citado na página 42.
- 43 FIORANI, D.; PEDDIS, D. Understanding dynamics of interacting magnetic nanoparticles: From the weak interaction regime to the collective superspin glass state. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 521, n. 1, 2014. ISSN 17426596. Citado na página 43.

44 PEDDIS, D. et al. Coexistence of superparamagnetism and spin-glass like magnetic ordering phenomena in a CoFe₂O₄-SiO₂ nanocomposite. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 13, p. 5141–5147, 2008. ISSN 19327447. Citado na página 44.

45 E. F. Kneller and F. E. Luborsky. Particle Size Dependence of Coercivity and Remanence of Single-Domain Particles. *Journal of Applied Physics*, 1963. Citado na página 47.